

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
28 septembre 2006 (28.09.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2006/100313 A2

(51) Classification internationale des brevets :  
C07C 29/62 (2006.01) C07C 31/42 (2006.01)  
C07C 31/36 (2006.01)

(74) Mandataires : VANDE GUCHT, Anne etc.; SOLVAY  
(Société Anonyme), Intellectual Property Department, Rue  
De Ransbeek, 310, B-1120 Brussels (BE).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2006/062439

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY,  
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO,  
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,  
SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 19 mai 2006 (19.05.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
05104321.4 20 mai 2005 (20.05.2005) EP  
0505120 20 mai 2005 (20.05.2005) FR  
60734,635 8 novembre 2005 (08.11.2005) US  
60734,637 8 novembre 2005 (08.11.2005) US  
60734,636 8 novembre 2005 (08.11.2005) US  
60734,627 8 novembre 2005 (08.11.2005) US  
60734,634 8 novembre 2005 (08.11.2005) US  
60734,658 8 novembre 2005 (08.11.2005) US  
60734,637 8 novembre 2005 (08.11.2005) US  
60734,659 8 novembre 2005 (08.11.2005) US

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection nationale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasiat (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,  
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
SOLVAY (Société Anonyme) [BE/BE]; Rue du Prince  
Albert, 33, B-1050 Brussels (BE).

Publiée :

- sur requête du déposant, avant l'expiration du délai men-  
tionné à l'article 21.2(a)
- sans rapport de recherche internationale, sera republiée  
dès réception de ce rapport
- sans classification; titre et abrégé non vérifiés par  
l'administration chargée de la recherche internationale

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : KRAFFT,  
Philippe [FR/BE]; Avenue Simonne, 21a, B-1640 Rhode  
Saint Genèse (BE). GILBEAU, Patrick [BE/BE];  
Chemin de la Fontenelle, 20, B-7090 Braine-le-Comte  
(BE). BALTHASART, Dominique [BE/BE]; Rue Du  
Château Beyard, 150, B-1120 Bruxelles (BE). SMETS,  
Valentine [BE/BE]; 27, Avenue Charles Gilisquet, B-1030  
Bruxelles (BE).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR MAKING A CHLOROXYDRIN

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'UNE CHLOROXYDRINE

(57) Abstract: The invention concerns a method for making a chloroxydrin including the following steps: (a) reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of polyhydroxylated hydrocarbon, or a mixture thereof, and a chlorinating agent and an organic acid to obtain a mixture containing chloroxydrin and chloroxydrin esters; (b) subjecting at least part of the mixture obtained at step (a) to one or more treatments in steps subsequent to step (a); (c) adding polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon at least at one of the steps subsequent to step (a), so that it reacts, at a temperature not less than 20 °C, with the chloroxydrin esters so as to form at least partly polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon esters.

(57) Abrégé : Procédé de fabrication d'une chloroxydrine comprenant les étapes suivantes: (a) on fait réagir un l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration et un acide organique de façon à obtenir un mélange contenant de la chloroxydrine et des esters de la chloroxydrine; (b) on soumet au moins une partie du mélange obtenu à l'étape (a) à un ou plusieurs traitements dans des étapes ultérieures à l'étape (a); (c) on ajoute de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé à au moins une des étapes ultérieures à l'étape (a), pour qu'il réagisse, à une température supérieure ou égale à 20°C, avec les esters de la chloroxydrine de façon à former au moins partiellement des esters de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé.

WO 2006/100313 A2

Process for preparing a chlorohydrin

The present patent application claims the benefit of patent application FR 05.05120 and of patent application EP 05104321.4, both filed on 20 May 2005, and of provisional US patent applications 60/734659, 60/734627, 60/734657, 60/734658, 60/734635, 60/734634, 60/734637 and 60/734636, all filed on 8 November 2005, the content of all of which is incorporated here by reference.

The present invention relates to a process for preparing a chlorohydrin.

Chlorohydrins are reaction intermediates in the preparation of epoxides. Dichloropropanol, for example, is a reaction intermediate in the preparation of epichlorohydrin and of epoxy resins (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, 1992, Vol. 2, page 156, John Wiley & Sons, Inc.).

According to known processes it is possible to obtain dichloropropanol in particular by hypochlorinating allyl chloride, by chlorinating allyl alcohol and by hydrochlorinating glycerol. This latter process has the advantage that the dichloropropanol can be obtained starting from fossil raw materials or from renewable raw materials, and it is known that natural petrochemical resources, from which the fossil materials are obtained, such as petroleum, natural gas or coal, for example, are limited in their terrestrial availability.

International application WO 2005/021476 describes a process for preparing dichloropropanol by reacting glycerol with gaseous hydrogen chloride in the presence of acetic acid as catalyst. The dichloropropanol is separated off by distillation. Application WO 2005/054167 of SOLVAY SA describes a process for preparing dichloropropanol by reacting glycerol with hydrogen chloride in the presence of an acid such as adipic acid as catalyst. The dichloropropanol is again separated off by distillation. In both processes the presence of dichloropropanol esters does not make it possible to optimize the step of separating the dichloropropanol and the other constituents of the reaction mixture.

The aim of the invention is to provide a process for preparing a chlorohydrin that does not exhibit these drawbacks.

The invention accordingly provides a process for preparing a chlorohydrin, comprising the following steps :

- (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent and an organic acid so as to give a mixture containing the chlorohydrin and esters of the chlorohydrin
- 5 (b) at least part of the mixture obtained in step (a) is subjected to one or more treatments in steps subsequent to step (a)
- (c) polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is added to at least one of the steps subsequent to step (a), so as to react, at a temperature greater than or equal to 20°C, with the esters of the chlorohydrin, so as to form, at least partly,
- 10 esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon.

It has been found that the addition of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon to step (c), subsequent to the transesterification reaction between the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and the esters of the chlorohydrin, exhibits the following advantages, among others :

- 15 1) an increase in the yield of the separation process subsequent to the formation of an additional amount of the chlorohydrin
- 2) a reduction in the losses of catalyst present in step (a) of the process according to the invention, when the organic acid catalyzes the reaction of step (a)
- 20 3) a reduction of the losses of chlorinating agent optionally present in the mixture obtained in step (a).

The term " polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon " refers to a hydrocarbon which contains at least two hydroxyl groups attached to two different saturated carbon atoms. The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon

25 may contain, but is not limited to, from 2 to 60 carbon atoms.

Each of the carbons of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon bearing the hydroxyl functional group (OH) cannot possess more than one OH group and must have sp<sup>3</sup> hybridization. The carbon atom carrying the OH group may be primary, secondary or tertiary. The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon

30 used in the present invention must contain at least two sp<sup>3</sup>-hybridized carbon atoms carrying an OH group. The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon includes any hydrocarbon containing a vicinal diol (1,2-diol) or a vicinal triol (1,2,3-triol), including the higher, vicinal or contiguous orders of these repeating units. The definition of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon also

35 includes, for example, one or more 1,3-, 1,4-, 1,5- and 1,6-diol functional groups. The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may also be a polymer

such as polyvinyl alcohol. Geminal diols, for example, are excluded from this class of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons.

The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons may contain aromatic moieties or heteroatoms, including, for example, heteroatoms of halogen, sulphur, phosphorus, nitrogen, oxygen, silicon and boron type, and mixtures thereof.

Polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons which can be used in the present invention comprise, for example, 1,2-ethanediol (ethylene glycol), 1,2-propanediol (propylene glycol), 1,3-propanediol, 1-chloro-2,3-propanediol (chloropropanediol), 2-chloro-1,3-propanediol (chloropropanediol), 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, cyclohexanediols, 1,2-butanediol, 1,2-cyclohexanedimethanol, 1,2,3-propanetriol (also known as "glycerol" or "glycerin"), and mixtures thereof. With preference the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon used in the present invention includes, for example, 1,2-ethanediol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, chloropropanediol and 1,2,3-propanetriol, and mixtures of at least two thereof. More preferably the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon used in the present invention includes, for example, 1,2-ethanediol, 1,2-propanediol, chloropropanediol and 1,2,3-propanetriol, and mixtures of at least two thereof. 1,2,3-Propanetriol or glycerol is the most preferred.

The esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be present in the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and/or may be produced in the process for preparing the chlorohydrin and/or may be prepared prior to the process for preparing the chlorohydrin. Examples of esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon comprise ethylene glycol monoacetate, propanediol monoacetates, glycerol monoacetates, glycerol monostearates, glycerol diacetates and mixtures thereof.

The term "chlorohydrin" is used here in order to describe a compound containing at least one hydroxyl group and at least one chlorine atom attached to different saturated carbon atoms. A chlorohydrin which contains at least two hydroxyl groups is also a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon. Accordingly the starting material and the product of the reaction may each be chlorohydrins. In that case the "product" chlorohydrin is more chlorinated than the starting chlorohydrin, in other words has more chlorine atoms and fewer hydroxyl groups than the starting chlorohydrin. Preferred chlorohydrins are chloroethanol, chloropropanol, chloropropanediol, dichloropropanol and

mixtures of at least two thereof. Dichloropropanol is particularly preferred. Chlorohydrins which are more particularly preferred are 2-chloroethanol, 1-chloropropan-2-ol, 2-chloropropan-1-ol, 1-chloropropane-2,3-diol, 2-chloropropane-1,3-diol, 1,3-dichloropropan-2-ol, 2,3-dichloropropan-1-ol and mixtures of at least two thereof.

The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, or the mixture thereof in the process according to the invention may be obtained starting from fossil raw materials or starting from renewable raw materials, preferably starting from renewable raw materials.

By fossil raw materials are meant materials obtained from the processing of petrochemical natural resources, such as petroleum, natural gas and coal, for example. Among these materials preference is given to organic compounds containing 2 and 3 carbon atoms. When the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol, allyl chloride, allyl alcohol and "synthetic" glycerol are particularly preferred. By "synthetic" glycerol is meant a glycerol generally obtained from petrochemical resources. When the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is ethylene glycol, ethylene and "synthetic" ethylene glycol are particularly preferred. By "synthetic" ethylene glycol is meant an ethylene glycol generally obtained from petrochemical resources. When the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is propylene glycol, propylene and "synthetic" propylene glycol are particularly preferred. By "synthetic" propylene glycol is meant a propylene glycol generally obtained from petrochemical resources.

By renewable raw materials are meant materials obtained from the processing of renewable natural resources. Among these materials preference is given to "natural" ethylene glycol, "natural" propylene glycol and "natural" glycerol. "Natural" ethylene glycol, propylene glycol and glycerol are obtained for example by conversion of sugars by thermochemical processes, it being possible for these sugars to be obtained starting from biomass, as described in "Industrial Bioproducts : Today and Tomorrow", Energetics, Incorporated for the U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Office of the Biomass Program, July 2003, pages 49, 52 to 56. One of these processes is, for example, the catalytic hydrogenolysis of sorbitol obtained by thermochemical conversion of glucose. Another process is, for example, the catalytic hydrogenolysis of xylitol obtained by hydrogenation of xylose. The xylose may for example be obtained by hydrolysis of the hemicellulose present

in maize fibres. By "natural glycerol" or "glycerol obtained from renewable raw materials" is meant, in particular, glycerol obtained during the production of biodiesel or else glycerol obtained during conversions of animal or vegetable oils or fats in general, such as saponification, transesterification or hydrolysis reactions.

Among the oils which can be used to prepare natural glycerol, mention may be made of all common oils, such as palm oil, palm kernel oil, copra oil, babassu oil, former or new (low erucic acid) colza oil, sunflower oil, maize oil, castor oil and cotton oil, peanut oil, soya bean oil, linseed oil and crambe oil, and all oils obtained, for example, from sunflower plants or colza plants obtained by genetic modification or hybridization.

It is also possible to employ used frying oils, various animal oils, such as fish oils, tallow, lard and even squaring greases.

Among the oils used mention may also be made of oils which have been partly modified by means, for example, of polymerization or oligomerization, such as, for example, the "stand oils" of linseed oil and of sunflower oil, and blown vegetable oils.

A particularly suitable glycerol may be obtained during the conversion of animal fats. Another particularly suitable glycerol may be obtained during the production of biodiesel. A third, very suitable glycerol may be obtained during the conversion of animal or vegetable oils or fats by transesterification in the presence of a heterogeneous catalyst, as described in documents FR 2752242, FR 2869612 and FR 2869613. More specifically, the heterogeneous catalyst is selected from mixed oxides of aluminium and zinc, mixed oxides of zinc and titanium, mixed oxides of zinc, titanium and aluminium, and mixed oxides of bismuth and aluminium, and the heterogeneous catalyst is employed in the form of a fixed bed. This latter process can be a process for producing biodiesel.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be as described in the patent application entitled "Process for preparing chlorohydrin by converting polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin wherein a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof whose total metal

content, expressed in elemental form, is greater than or equal to 0.1 µg/kg and less than or equal to 1000 mg/kg is reacted with a chlorinating agent.

In the process according to the invention it is preferred to use glycerol obtained starting from renewable raw materials.

5 In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be a crude product or a purified product, such as are specifically disclosed in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA, from page 2 line 8 to page 4 line 2.

10 In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may have an alkali metal and/or alkaline earth metal content of less than or equal to 5 g/kg, as described in the application entitled "Process for preparing a chlorohydrin by chlorinating a  
15 polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and whose content is incorporated here by reference. The alkali metals may be selected from lithium, sodium, potassium, rubidium and cesium and the alkaline earth metals may be selected from magnesium, calcium, strontium and barium.

20 In the process according to the invention, the alkali metal and/or alkaline earth metal content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is less than or equal to 5 g/kg, often less than or equal to 1 g/kg, more particularly less than or equal to 0.5 g/kg and in certain cases less than or equal to 0.01 g/kg. The alkali  
25 metal and/or alkaline earth metal content of the glycerol is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

In the process according to the invention the alkali metals are generally lithium, sodium, potassium and cesium, often sodium and potassium, and frequently sodium.

30 In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the lithium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to  
35 0.1 µg/kg.

In the process according to the invention, the sodium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

In the process according to the invention, the potassium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

In the process according to the invention, the rubidium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

In the process according to the invention, the cesium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

In the process according to the invention the alkaline-earth metal elements are generally magnesium, calcium, strontium and barium, often magnesium and calcium and frequently calcium.

In the process according to the invention, the magnesium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

In the process according to the invention, the calcium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

In the process according to the invention, the strontium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg,



often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

In the process according to the invention, the barium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

In the process according to the invention the alkali and/or alkaline earth metals are generally present in the form of salts, frequently in the form of chlorides, sulphates and mixtures thereof. Sodium chloride is the most often encountered.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the chlorinating agent may be as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA, from page 4 line 25 to page 6 line 2.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the chlorinating agent may be hydrogen chloride as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA, from page 4 line 30 to page 6 line 2.

Particular mention is made of a chlorinating agent, which may be aqueous hydrochloric acid or hydrogen chloride which is preferably anhydrous. The hydrogen chloride may originate from a process of pyrolysing organic chlorine compounds, such as, for example, from vinyl chloride preparation, from a process for preparing 4,4-methylenediphenyl diisocyanate (MDI) or toluene diisocyanate (TDI), from metal pickling processes or from the reaction of an inorganic acid such as sulphuric or phosphoric acid with a metal chloride such as sodium chloride, potassium chloride or calcium chloride.

In one advantageous embodiment of the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the chlorinating agent is gaseous hydrogen chloride or an aqueous solution of hydrogen chloride, or a combination of the two.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the hydrogen chloride may be an aqueous solution of hydrogen chloride or of the hydrogen chloride, preferably anhydrous, obtained from plant for preparing allyl chloride and/or for preparing chloromethanes and/or for chlorinolysis and/or for high-temperature oxidation of chlorine compounds, as described in the application entitled "Process for preparing a chlorohydrin by reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon with a chlorinating agent", filed in the

name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin from a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, from an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or from a mixture thereof, and from a chlorinating agent, the chlorinating agent comprising at least one of the following compounds :  
5 nitrogen, oxygen, hydrogen, chlorine, an organic hydrocarbon compound, an organic halogen compound, an organic oxygen compound and a metal.

Particular mention is made of an organic hydrocarbon compound selected from saturated and unsaturated aliphatic and aromatic hydrocarbons and mixtures thereof.  
10

Particular mention is made of an unsaturated aliphatic hydrocarbon selected from acetylene, ethylene, propylene, butene, propadiene, methylacetylene and mixtures thereof, of a saturated aliphatic hydrocarbon selected from methane, ethane, propane, butane and mixtures thereof and of an aromatic hydrocarbon which is benzene.  
15

Particular mention is made of an organic halogen compound which is an organic chlorine compound selected from chloromethanes, chloroethanes, chloropropanes, chlorobutanes, vinyl chloride, vinylidene chloride, monochloropropenes, perchloroethylene, trichloroethylene, chlorobutadienes, chlorobenzenes and mixtures thereof.  
20

Particular mention is made of an organic halogen compound which is an organic fluorine compound selected from fluoromethanes, fluoroethanes, vinyl fluoride, vinylidene fluoride and mixtures thereof.

Particular mention is made of an organic oxygen compound selected from alcohols, chloroalcohols, chloroethers and mixtures thereof.  
25

Particular mention is made of a metal selected from alkali metals, alkaline earth metals, iron, nickel, copper, lead, arsenic, cobalt, titanium, cadmium, antimony, mercury, zinc, selenium, aluminium, bismuth and mixtures thereof.

Mention is made more particularly of a process wherein the chlorinating agent is obtained at least partly from a process for preparing allyl chloride and/or a process for preparing chloromethanes and/or a process of chlorinolysis and/or a process for oxidizing chlorine compounds at a temperature greater than or equal to 800°C.  
30

In one advantageous embodiment of the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the hydrogen chloride is an aqueous solution of hydrogen chloride, and does not content gaseous hydrogen chloride.

5 In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof with the chlorinating agent may be carried out in a reactor as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA on page 6 lines 3 to 23.

10 Mention is made particularly of plant made of or covered with materials which are resistant, under the conditions of the reaction, to the chlorinating agents, in particular to hydrogen chloride. Mention is made more particularly of plant made of enamelled steel or of tantalum.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof with the chlorinating agent may be carried out in apparatus which is made of or covered with materials that are resistant to chlorinating agents, as described in the patent application entitled "Process for preparing a chlorohydrin in corrosion-resistant apparatus", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

20 Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin that includes a step in which a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with a chlorinating agent containing hydrogen chloride and to at least one other step carried out in an apparatus made of or covered with materials resistant to the chlorinating agent, under the conditions in which that step is realized. Mention is made more particularly of metallic materials such as enamelled steel, gold and tantalum and of non-metallic materials such as high-density polyethylene, polypropylene, poly(vinylidene fluoride), polytetrafluoroethylene, perfluoroalkoxyalkanes and poly(perfluoropropyl vinyl ether), polysulphones and polysulphides, and unimpregnated and impregnated graphite.

35 In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof with the chlorinating agent may be carried out in a reaction medium as described in the

application entitled "Continuous process for preparing chlorohydrins", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a continuous process for producing  
5 chlorohydrin in which a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent and an organic acid in a liquid reaction medium whose steady-state composition comprises polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and esters of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon for which the sum of the  
10 amounts, expressed in moles of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, is greater than 1.1 mol % and less than or equal to 30 mol %, the percentage being based on the organic part of the liquid reaction medium.

The organic part of the liquid reaction medium consists of all of the organic compounds of the liquid reaction medium, in other words the  
15 compounds whose molecule contains at least one carbon atom.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof and the chlorinating agent may be carried out in the presence of a catalyst as described in  
20 application WO 2005/054167 of SOLVAY SA from page 6 line 28 to page 8 line 5.

Mention is made particularly of a catalyst based on a carboxylic acid or on a carboxylic acid derivative having an atmospheric boiling point of greater than or equal to 200°C, especially adipic acid and derivatives of adipic acid.

25 In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof and the chlorinating agent may be carried out at a catalyst concentration, temperature and pressure and for residence times as described in the application  
30 WO 2005/054167 of SOLVAY SA from page 8 line 6 to page 10 line 10.

Mention is made particularly of a temperature of at least 20°C and not more than 160°C, of a pressure of at least 0.3 bar and not more than 100 bar and of a residence time of at least 1 h and not more than 50 h.

35 In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof with the

chlorinating agent may be carried out in the presence of a solvent as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA at page 11 lines 12 to 36.

Mention is made particularly of organic solvents such as a chlorinated organic solvent, an alcohol, a ketone, an ester or an ether, a non-aqueous solvent which is miscible with the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, such as chloroethanol, chloropropanol, chloropropanediol, dichloropropanol, dioxane, phenol, cresol and mixtures of chloropropanediol and dichloropropanol, or heavy products of the reaction such as at least partially chlorinated and/or esterified oligomers of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof with the chlorinating agent may be carried out in the presence of a liquid phase comprising heavy compounds other than the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, as described in the application entitled "Process for preparing a chlorohydrin in a liquid phase", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin wherein a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with a chlorinating agent in the presence of a liquid phase comprising heavy compounds other than the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and having a boiling temperature under a pressure of 1 bar absolute of at least 15°C more than the boiling temperature of the chlorohydrin under a pressure of 1 bar absolute.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof with the chlorinating agent is preferably carried out in a liquid reaction medium. The liquid reaction medium may be a single-phase or multi-phase medium.

The liquid reaction medium is composed of all of the dissolved or dispersed solid compounds, dissolved or dispersed liquid compounds and dissolved or dispersed gaseous compounds at the temperature of the reaction.

The reaction medium comprises the reactants, the catalyst, the solvent, the impurities present in the reactants, in the solvent and in the catalyst, the reaction intermediates, the products and the by-products of the reaction.

By reactants are meant the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and the chlorinating agent.

Among the impurities present in the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon mention may be made of carboxylic acids, salts of carboxylic acids, esters of fatty acid with the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, esters of fatty acids with the alcohols used in the transesterification, and inorganic salts such as alkali metal or alkaline earth metal sulphates and chlorides.

When the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol, the impurities in the glycerol that may be mentioned include carboxylic acids, salts of carboxylic acids, fatty acid esters such as mono-, di- and triglycerides, esters of fatty acids with the alcohols used in the transesterification and inorganic salts such as alkali metal or alkaline earth metal sulphates and chlorides.

Among the reaction intermediates mention may be made of monochlorohydrins of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and their esters and/or polyesters, the esters and/or polyesters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and the esters of polychlorohydrins.

When the chlorohydrin is dichloropropanol, the reaction intermediates that may be mentioned include glycerol monochlorohydrin and its esters and/or polyesters, the esters and/or polyesters of glycerol and the esters of dichloropropanol.

The ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may therefore be, at each instance, a reactant, an impurity of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a reaction intermediate.

By products of the reaction are meant the chlorohydrin and water. The water may be the water formed in the chlorination reaction and/or water introduced into the process, for example via the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and/or the chlorinating agent, as described in the application WO 2005/054167 of SOLVAY SA at page 2 lines 22 to 28 to page 3 lines 20 to 25, at page 5 lines 7 to 31 and at page 12 lines 14 to 19.

Among the by-products mention may be made for example of the partially chlorinated and/or esterified oligomers of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon.

When the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol, the by-products that may be mentioned include, for example, the partially chlorinated and/or esterified oligomers of glycerol.

The reaction intermediates and the by-products may be formed in the different steps of the process, such as, for example, during the step of preparing the chlorohydrin and during the steps of separating off the chlorohydrin.

5 The liquid reaction mixture may therefore contain the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the chlorinating agent in solution or dispersion in the form of bubbles, the catalyst, the solvent, the impurities present in the reactants, in the solvent and in the catalyst, such as dissolved or solid salts, for example, the reaction intermediates, the products and the by-products of the reaction.

10 Steps (a), (b) and (c) of the process according to the invention may be carried out in batch mode or in continuous mode. Preference is given to carrying out all of the steps in continuous mode.

In the process according to the invention, the separation of the chlorohydrin and of the other compounds from the reaction mixture may be carried out in accordance with the methods as described in the application  
15 WO 2005/054167 of SOLVAY SA from page 12 line 1 to page 16 line 35 and page 18 lines 6 to 13. These other compounds are those mentioned above and include unconsumed reactants, the impurities present in the reactants, the catalyst, the solvent, the reaction intermediates, the water and the by-products of the reaction.

20 Particular mention is made of separation by azeotropic distillation of a water/chlorohydrin/chlorinating agent mixture under conditions which minimize the losses of chlorinating agent, followed by isolation of the chlorohydrin by phase separation.

25 In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the isolation of the chlorohydrin and of the other compounds from the reaction mixture may be carried out in accordance with methods of the kind described in patent application EP 05104321.4, filed in the name of SOLVAY SA on 20/05/2005 and the content of which is incorporated here by reference. Particular mention is made of a separation method including at least one  
30 separating operation intended to remove the salt from the liquid phase.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin by reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof with a chlorinating agent wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of the  
35 polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof that is used comprises at least one solid or dissolved metal salt, the process including a

separation operation intended to remove part of the metal salt. Mention is made more particularly of a process for preparing a chlorohydrin by reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof with a chlorinating agent wherein the

5 polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof that is used comprises at least one chloride and/or a sodium and/or potassium sulphate and in which the separating operation intended to remove part of the metal salt is a filtering operation. Particular mention is also made of a process for preparing a chlorohydrin wherein (a) a

10 polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with a chlorinating agent in a reaction mixture, (b) continuously or periodically, a fraction of the reaction mixture containing at least water and the chlorohydrin is removed, (c) at least a part of the fraction obtained in step (b) is introduced into a distillation

15 step and (d) the reflux ratio of the distillation step is controlled by providing water to the said distillation step. Mention is made very particularly of a process for preparing a chlorohydrin wherein (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with hydrogen chloride in a reaction mixture, (b)

20 continuously or periodically, a fraction of the reaction mixture containing at least water and chlorohydrin is removed, (c) at least part of the fraction obtained in step (b) is introduced into a distillation step in which the ratio between the hydrogen chloride concentration and the water concentration in the fraction introduced into the distillation step is smaller than the hydrogen chloride/water

25 concentration ratio in the binary azeotropic hydrogen chloride/water composition at the distillation temperature and pressure.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the separation of the chlorohydrin and the other compounds from the reaction mixture from chlorination of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be

30 carried out in accordance with methods as described in the application entitled " Process for preparing a chlorohydrin starting from a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon ", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

35 Particular mention is made of a process for preparing chlorohydrin by reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a



polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof with a chlorinating agent in a reactor which is supplied with one or more liquid streams containing less than 50 % by weight of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, of the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or of the mixture thereof relative to the weight of the entirety of the liquid streams introduced into the reactor.

More particular mention is made of a process comprising the following steps : (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent so as to give at least one mixture containing the chlorohydrin, water and the chlorinating agent, (b) at least a fraction of the mixture formed in step (a) is removed, and (c) the fraction removed in step (b) is subjected to an operation of distillation and/or stripping wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is added in order to isolate, from the fraction removed in step (b), a mixture containing water and the chlorohydrin and exhibiting a reduced chlorinating agent content as compared with the fraction removed in step (b).

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the separation of the chlorohydrin and of the other compounds from the reaction mixture from chlorination of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be carried out in accordance with methods as described in the application entitled " Process for converting polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons into chlorohydrins ", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference. Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin that comprises the following steps : (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent so as to give a mixture containing the chlorohydrin, chlorohydrin esters and water, (b) at least a fraction of the mixture obtained in step (a) is subjected to a distillation and/or stripping treatment so as to give a portion concentrated in water, in chlorohydrin and in chlorohydrin esters, and (c) at least a fraction of the portion obtained in step (b) is subjected to a separating operation in the presence of at least one additive so as to obtain a moiety concentrated in chlorohydrin and in chlorohydrin esters and containing less than 40 % by weight of water.

The separating operation is more particularly a decantation.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the isolation and the treatment of the other compounds of the reaction mixture may be carried out in accordance with methods as described in the application entitled " Process for preparing a chlorohydrin by chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon ", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application. A preferred treatment consists in subjecting a fraction of the by-products of the reaction to a high-temperature oxidation.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin that comprises the following steps : (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof whose alkali metal and/or alkaline earth metal content is less than or equal to 5 g/kg, an chlorinating agent and an organic acid are reacted so as to give a mixture containing at least the chlorohydrin and by-products, (b) at least a portion of the mixture obtained in step (a) is subjected to one or more treatments in steps subsequent to step (a), and (c) at least one of the steps subsequent to step (a) consists in an oxidation at a temperature greater than or equal to 800°C. More particular mention is made of a process wherein, in the subsequent step, a portion of the mixture obtained in step (a) is removed and this portion is subjected to oxidation at a temperature greater than or equal to 800°C in the course of the removal. Particular mention is also made of a process wherein the treatment of step (b) is a separating operation selected from decantation, filtration, centrifugation, extraction, washing, evaporation, stripping, distillation, and adsorption operations or the combinations of at least two of these operations.

In the process according to the invention, when the chlorohydrin is chloropropanol, it is generally employed in the form of a mixture of compounds comprising the isomers of 1-chloropropan-2-ol and 2-chloropropan-1-ol. This mixture generally contains more than 1 % by weight of the two isomers, preferably more than 5 % by weight and particularly more than 50 %. The mixture commonly contains less than 99.9 % by weight of the two isomers, preferably less than 95 % by weight and more particularly less than 90 % by weight. The other constituents of the mixture may be compounds originating from the processes for preparing the chloropropanol, such as residual reactants, reaction by-products, solvents and, in particular, water.

The mass ratio of the isomers, 1-chloropropan-2-ol and 2-chloropropan-1-ol, is commonly greater than or equal to 0.01, preferably

greater than or equal to 0.4. This ratio is commonly less than or equal to 99 and preferably less than or equal to 25.

In the process according to the invention, when the chlorohydrin is chloroethanol, it is generally employed in the form of a mixture of compounds comprising the 2-chloroethanol isomer. This mixture generally contains more than 1 % by weight of the isomer, preferably more than 5 % by weight and particularly more than 50 %. The mixture commonly contains less than 99.9 % by weight of the isomer, preferably less than 95 % by weight and more particularly less than 90 % by weight. The other constituents of the mixture may be compounds originating from the processes for preparing the chloroethanol, such as residual reactants, reaction by-products, solvents and, in particular, water.

In the process according to the invention, when the chlorohydrin is chloropropanediol, it is generally employed in the form of a mixture of compounds comprising the isomers of 1-chloropropane-2,3-diol and 2-chloropropane-1,3-diol. This mixture generally contains more than 1 % by weight of the two isomers, preferably more than 5 % by weight and particularly more than 50 %. The mixture commonly contains less than 99.9 % by weight of the two isomers, preferably less than 95 % by weight and more particularly less than 90 % by weight. The other constituents of the mixture may be compounds originating from the processes for preparing the chloropropanediol, such as residual reactions, reaction by-products, solvents and, in particular, water.

The mass ratio between the 1-chloropropane-2,3-diol and 2-chloropropane-1,3-diol isomers is commonly greater than or equal to 0.01, preferably greater than or equal to 0.4. This ratio is commonly less than or equal to 99 and preferably less than or equal to 25.

In the process according to the invention, when the chlorohydrin is dichloropropanol, it is generally employed in the form of a mixture of compounds comprising the isomers of 1,3-dichloropropan-2-ol and 2,3-dichloropropan-1-ol. This mixture generally contains more than 1 % by weight of the two isomers, preferably more than 5 % by weight and in particular more than 50 %. The mixture commonly contains less than 99.9 % by weight of the two isomers, preferably less than 95 % by weight and more particularly less than 90 % by weight. The other constituents of the mixture may be compounds originating from the processes for preparing the dichloropropanol, such as residual reactants, reaction by-products, solvents and, in particular, water.

The mass ratio between the 1,3-dichloropropan-2-ol and 2,3-dichloropropan-1-ol isomers is commonly greater than or equal to 0.01, often greater than or equal to 0.4, frequently greater than or equal to 1.5, preferably greater than or equal to 3.0, more preferably greater than or equal to 7.0 and with very particular preference greater than or equal to 20.0. This ratio is commonly less than or equal to 99 and preferably less than or equal to 25.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the organic acid may be a product originating from the process for preparing the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a product not originating from this process. In this latter case the product in question may be an organic acid which is used in order to catalyse the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon with the chlorinating agent. The organic acid may also be a mixture of an organic acid originating from the process for preparing the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, and an organic acid not originating from the process for preparing the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon.

In the process according to the invention, the esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may originate from the reaction between the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and the organic acid, before, during or within the steps which follow the reaction with the chlorinating agent.

In the process according to the invention, the esters of the chlorohydrin may originate from the reaction of the chlorohydrin with the organic acid in the course of the step of preparing the chlorohydrin. The organic acid is as defined above.

The amount of chlorohydrin in the mixture containing the chlorohydrin and esters of the chlorohydrin is generally greater than or equal to 2 % by weight, often greater than or equal to 4 % by weight and more specifically greater than or equal to 8 % by weight. Said amount is generally less than or equal to 50 % by weight, often less than or equal to 45 % by weight and more specifically less than or equal to 40 % by weight.

The amount of esters of the chlorohydrin in the mixture containing the chlorohydrin and esters of the chlorohydrin, expressed in % by weight of the chlorohydrin, is generally greater than or equal to 1 % by weight, often greater than or equal to 2 % by weight and more specifically greater than or equal to 3 % by weight. Said amount is generally less than or equal to 30 % by weight, often less than or equal to 25 % by weight and more specifically less than or

equal to 20 % by weight.

The mixture containing the chlorohydrin and esters of the chlorohydrin may also contain compounds other than the chlorohydrin and the esters of the chlorohydrin, as defined above, and, among others, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, by-products, the chlorinating agent, the organic acid used in step (a) of the process according to the invention, and the solvent optionally used.

The amount of these other compounds in the mixture containing the chlorohydrin and the esters of the chlorohydrin is generally less than or equal to 95% by weight, often less than or equal to 90 % by weight and more specifically less than or equal to 80 % by weight. Said amount is generally greater than or equal to 20 % by weight, often greater than or equal to 30 % by weight and more specifically greater than or equal to 40 % by weight.

Step (c) of the process according to the invention is preferably carried out without supplying chlorinating agent other than residues of chlorinating agent which have possibly not reacted in step (a).

Step (c) of the process according to the invention is carried out at a temperature greater than or equal to 20°C, preferably greater than or equal to 40°C, more preferably greater than or equal to 60°C and with very particular preference greater than or equal to 100°C. This temperature is generally less or equal to 180°C, preferably less than or equal to 175°C and with particular preference less than or equal to 160°C.

Step (c) of the process according to the invention is generally carried out at an absolute pressure greater than or equal to 0.01 bar, preferably greater than or equal to 0.05 bar and with particular preference greater than or equal to 0.1 bar. This pressure is generally less than or equal to 50 bar, preferably less than or equal to 10 bar and with particular preference less than or equal to 5 bar.

The duration of step (c) of the process according to the invention is generally greater than or equal to 2 min, preferably greater than or equal to 5 min and with very particular preference greater than or equal to 10 min. This duration is generally less than or equal to 20 h, preferably less than or equal to 5 h and with very particular preference less than or equal to 2 h.

The molar ratio between the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and the esters of the chlorohydrin in step (c) of the process according to the invention is generally greater than or equal to 0.01 mol/mol, preferably greater than or equal to 0.02 mol/mol and with very particular preference greater than or

equal to 0.05 mol/mol. Said molar ratio is generally less than or equal to 20 mol/mol, preferably less than or equal to 10 mol/mol and with very particular preference less than or equal to 5 mol/mol.

Without wishing to be tied by any theoretical explanation, it is thought that the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon reacts at least partly with the esters of chlorohydrin present in the mixture obtained in step (a), so as to form the chlorohydrin and esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon. By "partly" is meant that the part of esters of the chlorohydrin which reacts with the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon during step (c) is at least 1 mol % of the esters of the chlorohydrin present prior to the addition of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, preferably at least 2 mol % and with very particular preference at least 5 mol %.

Without wishing to be tied by any theoretical explanation, it is thought that, when the organic acid used in step (a) is a catalyst for the reaction between the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and the chlorinating agent, said acid is located initially at least partly in the esters of the chlorohydrin that are formed in step (a) and finally at least partly in the esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon that are formed in the course of step (c). It is also thought that said acid is more readily separable from the chlorohydrin when the acid is in the form of esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon than when it is in the form of esters of the chlorohydrin. Its recycling to step (a) of the process according to the invention is facilitated as a result.

The esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be present in step (a) of the process according to the invention.

Without wishing to be tied by any theoretical explanation, it is thought that the solubility of the chlorinating agent in the fraction of the mixture withdrawn in step (a) is higher after the addition of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, and that the separation of the chlorinating agent and of the chlorohydrin is facilitated as a result.

The treatments in the steps subsequent to step (a) may be intended to separate the chlorohydrin from the other compounds of the reaction mixture, and the addition of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be made before or during these treatments. These treatments may be, for example, evaporation, stripping or distillation operations.

In a first embodiment of the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, a fraction of the mixture obtained in step (a) is

withdrawn and, during its withdrawal, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is added thereto, so as to give a treated fraction.

5 In a first variant of this first embodiment, the fraction thus treated may be subjected to at least one subsequent separating operation, such as an evaporation, stripping or distillation operation.

10 In a second variant of this first embodiment, the fraction thus treated may be subjected to an evaporation treatment in an evaporator, optionally in the presence of a gaseous stream, so as to remove the compounds which are more volatile than the chlorohydrin and than the esters of the chlorohydrin, and to obtain a part concentrated with chlorohydrin and with esters of the chlorohydrin, and polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is added to the evaporator.

15 In a third variant of this first embodiment, the fraction thus treated may be subjected to a stripping and/or distillation treatment in a stripping and/or distillation column, so as to give a part concentrated with chlorohydrin, and polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is added to the stripping and/or distillation column.

20 In a fourth variant, the fraction thus treated may be subjected to an evaporation treatment in an evaporator, optionally in the presence of a gaseous stream, so as to remove the compounds which are more volatile than the chlorohydrin and than the esters of the chlorohydrin and to obtain a part concentrated with chlorohydrin and with esters of the chlorohydrin, and polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is added to the evaporator, and the part concentrated with chlorohydrin and with esters of the chlorohydrin may be subsequently subjected to a stripping and/or distillation treatment in a stripping and/or distillation column so as to give a part concentrated with chlorohydrin, and polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is added to the stripping and/or distillation column.

30 In a second embodiment of the process for preparing the chlorohydrin, a fraction of the mixture obtained in step (a) is withdrawn, this fraction is subjected to an evaporation treatment in an evaporator, optionally in the presence of a gaseous stream, so as to remove the compounds which are more volatile than the chlorohydrin and than the esters of the chlorohydrin, and to give a part concentrated with chlorohydrin and with esters of the chlorohydrin, and polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is added to the evaporator.

In a first variant of this second embodiment, the part concentrated with chlorohydrin and with esters of the chlorohydrin may be subjected to at least one subsequent separating operation, such as a stripping and/or distillation operation.

5 In a second variant of this second embodiment, the part concentrated with chlorohydrin and with esters of the chlorohydrin may be subjected to a stripping and/or distillation treatment in a stripping and/or distillation column so as to give a part concentrated with chlorohydrin, and polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is added to the stripping and/or distillation column.

10 In a third embodiment of the process for preparing the chlorohydrin, a fraction of the mixture obtained in step (a) is withdrawn, this fraction is subjected to a stripping and/or distillation treatment in a stripping and/or distillation column so as to give a portion concentrated with chlorohydrin, and the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is added to the distillation column.

15 By evaporation is meant the separation of a substance by heating, optionally under reduced pressure.

20 By stripping is meant the separation of a substance by entrainment by means of the vapour of a body which does not dissolve said substance. In the process according to the invention, said body may be any compound which is inert to the chlorohydrin, such as, for example, water vapour, air, nitrogen and carbon dioxide. These same compounds may constitute the gaseous stream which is optionally present in the evaporation treatment.

25 By distillation is meant the direct passage from the liquid state to the gaseous state, followed by condensation of the vapours obtained. By fractional distillation is meant a series of distillations carried out on the vapours successively condensed. Fractional distillation treatment is preferred.

The stripping and distillation treatments may be combined, for example in a stripping column surmounted by a distilling section.

30 The addition of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be made at any location on the stripping and/or distillation column. Preference is given to adding the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon at a level higher than the level at which the fraction of mixture withdrawn in step (a) is supplied. Without wishing to be tied by a theoretical explanation, it is thought that this procedure allows the contact time between the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and the esters of the chlorohydrin to be prolonged and hence allows the formation of  
35 the chlorohydrin and of esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon.



These treatments may be conducted in batch mode or in continuous mode. Continuous mode is preferred.

At the outcome of the treatments, at least one first part enriched with chlorohydrin and at least one second part depleted in chlorohydrin and in esters of the chlorohydrin and enriched with esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is recovered.

The amount of chlorohydrin in the first part is generally greater than or equal to 10 % by weight, often greater than or equal to 15 % by weight and more specifically greater than or equal to 20 %. This amount is generally less than or equal to 99.9 % by weight, often less than or equal to 99.5 % by weight and more specifically less than or equal to 99 % by weight.

The amount of esters of the chlorohydrin in the second part, expressed in percent by weight of the chlorohydrin, is generally less than or equal to 25 % by weight, often less than or equal to 20 % by weight. This amount is generally greater than or equal to 0.5 % by weight, often greater than or equal to 1 % by weight and more specifically greater than or equal to 2 % by weight.

The amount of esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon in the second part, expressed in percent by weight of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, is generally greater than or equal to 0.2 % by weight, often greater than or equal to 0.5 % by weight and more specifically greater than or equal to 1 % by weight. This amount is generally less than or equal to 15 % by weight, often less than or equal to 10 % by weight and more specifically less than or equal to 5 % by weight.

The second part may optionally be recycled to step (a) of the process according to the invention.

The chlorohydrin obtained in the process according to the invention may include a heightened amount of halogenated ketones, in particular of chloroacetone, as described in the patent application FR 05.05120 of 20/05/2005, filed in the name of the applicant, and the content of which is incorporated here by reference. The halogenated ketone content may be reduced by subjecting the chlorohydrin obtained in the process according to the invention to an azeotropic distillation in the presence of water or by subjecting the chlorohydrin to a dehydrochlorination treatment as described in this application from page 4 line 1 to page 6 line 35.

Particular mention is made of a process for preparing an epoxide wherein halogenated ketones are formed as by-products and which comprises at least one

treatment of removal of at least a portion of the halogenated ketones formed. Mention is made more particularly of a process for preparing an epoxide by dehydrochlorinating a chlorohydrin of which at least one fraction is prepared by chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof, a treatment of dehydrochlorination and a treatment by azeotropic distillation of a water/halogenated ketone mixture, which are intended to remove at least a portion of the halogenated ketones formed, and a process for preparing epichlorohydrin wherein the halogenated ketone formed is chloroacetone.

The chlorohydrin obtained in the process according to the invention may be subjected to a dehydrochlorination reaction in order to produce an epoxide, as described in the patent applications WO 2005/054167 and FR 05.05120, both filed in the name of SOLVAY SA.

The term "epoxide" is used herein to describe a compound containing at least one oxygen bridged on a carbon-carbon bond. Generally speaking, the carbon atoms of the carbon-carbon bond are adjacent and the compound may contain atoms other than carbon atoms and oxygen atoms, such as hydrogen atoms and halogens. The preferred epoxides are ethylene oxide, propylene oxide and epichlorohydrin.

The dehydrochlorination of the chlorohydrin may be carried out as described in the application entitled "Process for preparing an epoxide starting from a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and a chlorinating agent", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing an epoxide wherein a reaction mixture resulting from the reaction between a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof with a chlorinating agent, the reaction mixture containing at least 10 g of chlorohydrin per kg of reaction mixture, is subjected to a subsequent chemical reaction without intermediate treatment.

Mention is also made of the preparation of an epoxide that comprises the following steps : (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent and an organic acid so as to form the chlorohydrin and chlorohydrin esters in a reaction mixture containing the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon,

water, the chlorinating agent and the organic acid, the reaction mixture containing at least 10 g of chlorohydrin per kg of reaction mixture, (b) at least a fraction of the reaction mixture obtained in step (a), this fraction having the same composition as the reaction mixture obtained in step (a), is subjected to one or more treatments in steps subsequent to step (a), and (c) a basic compound is added to at least one of the steps subsequent to step (a) in order to react at least partly with the chlorohydrin, the chlorohydrin esters, the chlorinating agent and the organic acid so as to form the epoxide and salts.

The process for preparing the chlorohydrin according to the invention may be integrated within an overall plan for preparation of an epoxide, as described in the application entitled " Process for preparing an epoxide starting from a chlorohydrin ", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing an epoxide that comprises at least one step of purification of the epoxide formed, the epoxide being at least partly prepared by a process of dehydrochlorinating a chlorohydrin, the latter being at least partly prepared by a process of chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof.

When the chlorohydrin is dichloropropanol, the process according to the invention may be followed by preparation of epichlorohydrin by dehydrochlorination of dichloropropanol, and the epichlorohydrin may be used in the production of epoxy resins.

In the process according to the invention, when the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol, it may contain glycerol esters as defined earlier on above. The invention likewise provides a process for preparing dichloropropanol, comprising the following steps :

- (a) glycerol and/or glycerol esters are/is reacted with hydrogen chloride or hydrochloric acid and an organic acid so as to give a mixture containing dichloropropanol and dichloropropanol esters
- (b) glycerol is added to the fraction obtained in step (a), so as to react at least partly with the dichloropropanol esters so as to form, at least partly, glycerol esters.

Figure 1 shows a particular scheme of plant which can be used for implementing the separation process according to the invention.

A reactor (4) is supplied in continuous mode or in batch mode with the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof via line (1), and with catalyst via line (2); the chlorinating agent is supplied in continuous mode or in batch mode via line (3);

5 a distillation column (6) is supplied via line (5) with vapours produced in reactor (4); a stream is taken off from column (6) via line (7) and is introduced into a condenser (8); and the stream obtained from the condenser is introduced via line (9) into a phase separator (10), in which the aqueous and organic phases are separated. A fraction of the separated aqueous phase is optionally recycled

10 via line (11) to the top of the column in order to maintain the reflux. Fresh water may be added via line (12) to the top of the column in order to maintain the reflux. The production of the chlorohydrin is distributed between the organic phase taken off via line (14) and the aqueous phase taken off via line (13). The residue from column (6) may be recycled to reactor (4) via line (15). A fraction

15 of the heavy products is taken off from reactor (4) via the purge (16) and is introduced via line (17) into an evaporator (18), in which a partial evaporation operation is carried out, for example, by heating or by gas scavenging with nitrogen or with water vapour; the gaseous phase containing the majority of the chlorinating agent from stream (17) is recycled via line (19) to column (6) or via

20 line (20) to reactor (4); a distillation or stripping column (22) is supplied with the liquid phase coming from evaporator (18) via line (21); line (21) and/or distillation column (22) and/or evaporator (18) and/or line (17) are supplied with polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon via, respectively, line (32) and/or

line (31) and/or line (33) and/or line (34); the majority of the chlorohydrin is

25 collected at the top of column (22) via line (23), and the residue, which contains the esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, is introduced via line (24) into the filtering unit (25), in which the liquid and solid phases are separated; and the liquid phase is recycled via line (26) to reactor (4). The solid may be taken off from filtering unit (25) via line (27) in the form of a solid or a

30 solution. Solvents may be added to filtering unit (25) via lines (28) and (29) for the washing and/or dissolving of the solid, and may be taken off via line (27). Optionally a stream is taken off from purge (16) and introduced via line (30) into the filtering column (25). Evaporator (18) and distillation column (22) are in that case short-circuited. In another option, where is it not necessary to remove

35 a solid compound from the process, the liquid taken off at the bottom of

column (22) is directly returned via line (33) to reactor (4). Filtering unit (25) and the lines connected to it are in that case no longer indispensable.

In the process according to the invention, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is preferably glycerol and the chlorohydrin is preferably dichloropropanol.

The examples below are intended to illustrate the invention without, however, imposing any limitation thereon.

Example 1 (not in accordance with the invention)

A reaction mixture containing 61 g of dichloropropanol, 20.5 g of monochlorohydrin of glycerol (MCG), 0.7 g of glycerol (GLC), 6.3 g of adipic acid, 0.4 g of chlorinated diglycerol, 23.3 g of dichloropropanol adipate, 42 g of MCG adipate, 1.6 g of GLC adipate, 4.9 g of water and 0.3 g of HCl was subjected to evaporation on a rotary evaporator at 165°C under 0.04 bar. After 45 minutes, 61 g of the dichloropropanol were recovered in the evaporated liquid, and 6 g of dichloropropanol and 12 g of dichloropropanol adipate in the residue. 2 g of glycerol adipate were recovered in the residue.

Example 2 (in accordance with the invention)

A reaction mixture containing 61 g of dichloropropanol, 20.5 g of MCG, 0.7 g of GLC, 6.3 g of adipic acid, 0.4 g of chlorinated diglycerol, 23.3 g of dichloropropanol adipate, 42 g of MCG adipate, 1.6 g of GLC adipate, 4.9 g of water and 0.3 g of HCl is admixed with 19 g of glycerol before being subjected to evaporation on a rotary evaporator at 165°C under 0.04 bar. After 45 minutes, 69 g of the dichloropropanol are recovered in the evaporated liquid, and there remain 4 g of dichloropropanol and also a trace of dichloropropanol adipate in the residue. 22 g of glycerol adipate are found in the residue.

## CLAIMS

1. Process for preparing a chlorohydrin, comprising the following steps :

- 5 (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent and an organic acid so as to give a mixture containing the chlorohydrin and esters of the chlorohydrin
- (b) at least part of the mixture obtained in step (a) is subjected to one or more treatments in steps subsequent to step (a)
- 10 (c) polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is added to at least one of the steps subsequent to step (a), so as to react, at a temperature greater than or equal to 20°C, with the esters of the chlorohydrin, so as to form, at least partly, esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon.

2. Process according to Claim 1, according to which, in the subsequent step, a fraction of the mixture obtained in step (a) is withdrawn and during the withdrawal the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is added to said fraction.

15

3. Process according to Claim 1 or 2, according to which, in the subsequent step, a fraction of the mixture obtained in step (a) is withdrawn, this fraction is subjected to an evaporation treatment (I) in an evaporator, optionally in the presence of a gaseous stream, so as to remove the compounds more volatile than the chlorohydrin and than the esters of the chlorohydrin and to obtain a part concentrated with chlorohydrin and with esters of the chlorohydrin, and the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is added to the withdrawn fraction of the mixture, prior to the evaporation treatment, and/or to the evaporator at a level higher than the level at which said evaporator is supplied with the fraction withdrawn in step (a).

20

25

4. Process according to Claim 1 or 2, according to which, in the subsequent step, a fraction of the mixture obtained in step (a) is withdrawn, this fraction is subjected to a stripping and/or distillation treatment (II) in a stripping and/or distillation column, so as to give a portion concentrated with chlorohydrin, and the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is added to the withdrawn fraction of the mixture, prior to the stripping and/or distillation

30

treatment, and/or to the stripping and/or distillation column at a level higher than the level at which said column is supplied with the fraction withdrawn in step (a).

5           5. Process according to Claim 3, according to which, in the subsequent step, a section of the part concentrated with chlorohydrin and with esters of the chlorohydrin, obtained in the treatment (I), is withdrawn, this section is subjected to a stripping and/or distillation treatment in a stripping and/or distillation column (III), and the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is added to the withdrawn section, prior to the stripping and/or distillation treatment, and/or to the stripping and/or distillation column at a level higher than the level at which said column is supplied with the part withdrawn in the treatment (I).

15           6. Process according to any one of Claims 1 to 5, wherein the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon with the esters of the chlorohydrin is carried out at a temperature greater than or equal to 40°C and less than or equal to 180°C, at an absolute pressure greater than or equal to 0.01 bar and less than or equal to 50 bar, for a time greater than or equal to 2 min and less than or equal to 20 h and at a molar ratio between the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and the esters of the chlorohydrin which is greater than or equal to 0.01 and less than or equal to 20 mol/mol.

20           7. Process according to any one of Claims 1 to 6, wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is obtained starting from renewable raw materials.

25           8. Process according to any one of Claims 1 to 7, wherein the chlorinating agent is a combination of gaseous hydrogen chloride with an aqueous solution of hydrogen chloride, or is an aqueous solution of hydrogen chloride.

30           9. Process according to any one of Claims 1 to 8 according to which, at the outcome of the subsequent treatments, at least a first part enriched with chlorohydrin and at least a second part depleted in chlorohydrin and in chlorohydrin esters and enriched with esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon are recovered, and wherein the second part is recycled to step (a).

10. Process according to any one of Claims 1 to 9, according to which the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is selected from ethylene glycol, propylene glycol, chloropropanediol, glycerol and mixtures of at least two thereof.

- 5        11. Process according to any one of Claims 1 to 10, according to which the chlorohydrin is selected from chloroethanol, chloropropanol, chloropropanediol, dichloropropanol and mixtures of at least two thereof.

- 10       12. Process according to Claim 10 or 11, according to which the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol and the chlorohydrin is dichloropropanol.

13. Process according to Claim 12, followed by preparation of epichlorohydrin by dehydrochlorination of dichloropropanol.

14. Process according to Claim 13, wherein the epichlorohydrin is used in the preparation of epoxy resins.

- 15       15. Process for preparing dichloropropanol, comprising the following steps :

- (a) glycerol and/or glycerol esters are/is reacted with hydrogen chloride or hydrochloric acid and an organic acid so as to give a mixture containing dichloropropanol and dichloropropanol esters
- 20       (b) glycerol is added to at least one fraction of the mixture obtained in step (a), so as to react at least partly with the dichloropropanol esters so as to form, at least partly, glycerol esters.



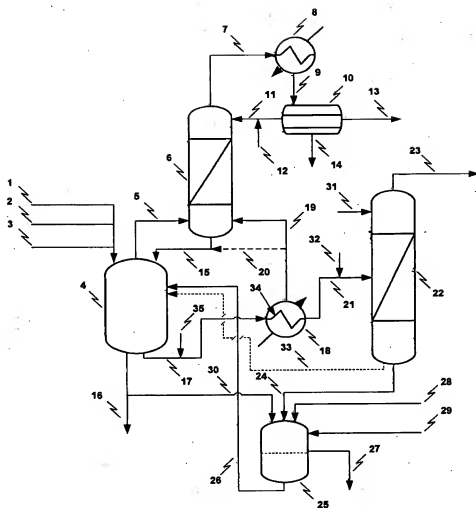
## ABSTRACT

### Process for preparing a chlorohydrin

Process for preparing a chlorohydrin, comprising the following steps :

- (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent and an organic acid so as to give a mixture containing the chlorohydrin and esters of the chlorohydrin
- (b) at least part of the mixture obtained in step (a) is subjected to one or more treatments in steps subsequent to step (a)
- (c) polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is added to at least one of the steps subsequent to step (a), so as to react, at a temperature greater than or equal to 20°C, with the esters of the chlorohydrin, so as to form, at least partly, esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon.

No figure.

**Figure 1**

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
28 septembre 2006 (28.09.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2006/100313 A2

(51) Classification internationale des brevets :  
C07C 29/62 (2006.01) C07C 31/42 (2006.01)  
C07C 31/36 (2006.01)

(74) Mandataires : VANDE GUCHT, Anne etc.; SOLVAY  
(Société Anonyme), Intellectual Property Department, Rue  
De Ransbeek, 310, B-1120 Brussels (BE).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2006/062439

(22) Date de dépôt international : 19 mai 2006 (19.05.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
05104321.4 20 mai 2005 (20.05.2005) EP  
0505120 20 mai 2005 (20.05.2005) FR  
60/734,635 8 novembre 2005 (08.11.2005) US  
60/734,657 8 novembre 2005 (08.11.2005) US  
60/734,636 8 novembre 2005 (08.11.2005) US  
60/734,627 8 novembre 2005 (08.11.2005) US  
60/734,634 8 novembre 2005 (08.11.2005) US  
60/734,658 8 novembre 2005 (08.11.2005) US  
60/734,637 8 novembre 2005 (08.11.2005) US  
60/734,659 8 novembre 2005 (08.11.2005) US

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
SOLVAY (Société Anonyme) [BE/BE]; Rue du Prince  
Albert, 33, B-1050 Brussels (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : KRAFFT,  
Philippe [FR/BE]; Avenue Simonne, 21a, B-1640 Rhode  
Saint Genèse (BE). GILBEAU, Patrick [BE/BE];  
Chemin de la Fontenelle, 20, B-7090 Braine-le-Comte  
(BE). BALTHASART, Dominique [BE/BE]; Rue Du  
Château Beyaard, 150, B-1120 Bruxelles (BE). SMETS,  
Valentine [BE/BE]; 27, Avenue Charles Gillisquet, B-1030  
Bruxelles (BE).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY,  
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO,  
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,  
SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,  
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- sur requête du déposant, avant l'expiration du délai men-  
tionné à l'article 21.2(a)
- sans rapport de recherche internationale, sera republiée  
dès réception de ce rapport
- sans classification; titre et abrégé non vérifiés par  
l'administration chargée de la recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR MAKING A CHLOROHYDRIN

(54) Titre : PROCÉDE DE FABRICATION D'UNE CHLORHYDRINE

(57) Abstract: The invention concerns a method for making a chlorohydrin including the following steps: (a) reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of polyhydroxylated hydrocarbon, or a mixture thereof, and a chlorinating agent and an organic acid to obtain a mixture containing chlorohydrin and chlorohydrin esters; (b) subjecting at least part of the mixture obtained at step (a) to one or more treatments in steps subsequent to step (a); (c) adding polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon at least at one of the steps subsequent to step (a), so that it reacts, at a temperature not less than 20 °C, with the chlorohydrin esters so as to form at least partly polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon esters.

(57) Abrégé : Procédé de fabrication d'une chlorhydrine comprenant les étapes suivantes: (a) on fait réagir un l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration et un acide organique de façon à obtenir un mélange contenant de la chlorhydrine et des esters de la chlorhydrine; (b) on soumet au moins une partie du mélange obtenu à l'étape (a) à un ou plusieurs traitements dans des étapes ultérieures à l'étape (a); (c) on ajoute de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé à au moins une des étapes ultérieures à l'étape (a), pour qu'il réagisse, à une température supérieure ou égale à 20°C, avec les esters de la-chlorhydrine de façon à former au moins partiellement des esters de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé.

WO 2006/100313 A2

Procédé de fabrication d'une chlorhydrine

- La présente demande de brevet revendique le bénéfice de la demande de brevet FR 05.05120 et de la demande de brevet EP 05104321.4, déposées le 20 mai 2005 et des demandes de brevet US provisoires 60/734659, 60/734627, 60/734657, 60/734658, 60/734635, 60/734634, 60/734637 et 60/734636, déposées le 8 novembre 2005, dont les contenus sont ici incorporés par référence.

La présente invention se rapporte à un procédé de fabrication d'une chlorhydrine.

- Les chlorhydrines sont des intermédiaires réactionnels dans la fabrication des époxydes. Le dichloropropanol, par exemple, est un intermédiaire réactionnel dans la fabrication de l'épichlorhydrine et des résines époxy (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, 1992, Vol. 2, page 156, John Wiley & Sons, Inc.).

- Selon des procédés connus, on peut obtenir le dichloropropanol notamment par hypochloration du chlorure d'allyle, par chloration de l'alcool allylique et par hydrochloration du glycérol. Ce dernier procédé présente l'avantage que le dichloropropanol peut être obtenu au départ de matières premières fossiles ou de matières premières renouvelables et il est connu que les ressources naturelles pétrochimiques, dont sont issues les matières fossiles, par exemple le pétrole, le gaz naturel ou le charbon, disponibles sur la terre sont limitées.

- La demande internationale WO 2005/021476 décrit un procédé de fabrication de dichloropropanol par réaction entre du glycérol et du chlorure d'hydrogène gazeux en présence d'acide acétique comme catalyseur. Le dichloropropanol est séparé par distillation. La demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA décrit un procédé de fabrication de dichloropropanol par réaction entre du glycérol et du chlorure d'hydrogène en présence d'un acide tel que l'acide adipique comme catalyseur. Le dichloropropanol est également séparé par distillation. Dans les deux procédés, la présence d'esters de dichloropropanol ne permet pas d'optimiser l'étape de séparation du dichloropropanol et des autres constituants du milieu réactionnel.

Le but de l'invention est de fournir un procédé de fabrication d'une chlorhydrine qui ne présente pas ces inconvénients.

L'invention concerne dès lors un procédé de fabrication d'une chlorhydrine comprenant les étapes suivantes :

- 5 (a) on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration et un acide organique de façon à obtenir un mélange contenant de la chlorhydrine et des esters de la chlorhydrine
- (b) on soumet au moins une partie du mélange obtenu à l'étape (a) à un ou plusieurs traitements dans des étapes ultérieures à l'étape (a)
- 10 (c) on ajoute de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé à au moins une des étapes ultérieures à l'étape (a), pour qu'il réagisse, à une température supérieure ou égale à 20°C, avec les esters de la chlorhydrine de façon à former au moins partiellement des esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé.

On a trouvé que l'ajout de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé à l'étape (c) présente, suite à la réaction de trans-estérification entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et les esters de la chlorhydrine, entre autres les avantages suivants :

- 1) une augmentation du rendement du procédé de séparation suite à la formation d'une quantité supplémentaire de la chlorhydrine
- 20 2) une réduction des pertes en catalyseur présent lors de l'étape (a) du procédé selon l'invention, lorsque l'acide organique catalyse la réaction de l'étape (a)
- 3) une réduction des pertes en agent de chloration éventuellement présent dans le mélange obtenu à l'étape (a).

L'expression « hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » se rapporte à un hydrocarbure qui contient au moins deux groupements hydroxyles attachés à deux atomes de carbone différents saturés. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut contenir, mais n'est pas limité à, de 2 à 60 atomes de carbone.

Chacun des carbones d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé portant le groupement hydroxyle (OH) fonctionnel ne peut pas posséder plus d'un groupement OH, et doit être d'hybridation sp<sup>3</sup>. L'atome de carbone portant le groupement OH peut être primaire, secondaire ou tertiaire. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé utilisé dans la présente invention doit contenir au moins deux atomes de carbone d'hybridation sp<sup>3</sup> portant un groupement OH. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé inclut n'importe quel hydrocarbure contenant un diol vicinal (1,2-diol) ou un triol vicinal (1,2,3-triol) y compris des ordres plus élevés de ces unités répétitives, vicinales ou contiguës. La définition

de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé inclut aussi par exemple un ou plus de groupements fonctionnels 1,3-, 1,4-, 1,5- et 1,6-diol. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut aussi être un polymère tel que l'alcool polyvinylique. Les diols géminés, par exemple, sont exclus de cette classe

5 d'hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés.

Les hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés peuvent contenir des entités aromatiques ou des hétéro atomes incluant par exemple les hétéro atomes de type halogène, soufre, phosphore, azote, oxygène, silicium et bore, et leurs mélanges.

10 Des hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés utilisables dans la présente invention comprennent par exemple, le 1,2-éthanediol (éthylène glycol), le 1,2-propanediol (propylène glycol), le 1,3-propanediol, le 1-chloro-2,3-propanediol (chloropropanediol), le 2-chloro-1,3-propanediol (chloropropanediol), le 1,4-butanediol, le 1,5-pentanediol, les cyclohexanediols,

15 le 1,2-butanediol, le 1,2-cyclohexanediméthanol, le 1,2,3-propanetriol (aussi connu comme « glycérol » ou « glycérine »), et leurs mélanges. De façon préférée, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé utilisé dans la présente invention inclut par exemple le 1,2-éthanediol, le 1,2-propanediol, le 1,3-propanediol, le chloropropanediol et 1,2,3-propanetriol, et les mélanges d'au

20 moins deux d'entre-eux. De façon plus préférée, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé utilisé dans la présente invention inclut par exemple le 1,2-éthanediol, le 1,2-propanediol, le chloropropanediol et 1,2,3-propanetriol, et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux. Le 1,2,3-propanetriol ou glycérol est le plus préféré.

25 Les esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peuvent être présents dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et/ou être produits dans le procédé de fabrication de la chlorhydrine et/ou être fabriqués préalablement au procédé de fabrication de la chlorhydrine. Des exemples d'esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé comprennent le monoacétate de

30 l'éthylène glycol, les monoacétates de propanediol, les monoacétates de glycérol, les monostéarates de glycérol, les diacétates de glycérol et leurs mélanges.

L'expression « chlorhydrine » est ici utilisée pour décrire un composé contenant au moins un groupement hydroxyle et au moins un atome de chlore attaché à des différents atomes de carbone saturés. Une chlorhydrine qui

35 contient au moins deux groupements hydroxyles est aussi un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé. Donc, le matériau de départ et le produit de la

réaction peuvent chacun être des chlorhydrines. Dans ce cas, la chlorohydrine « produit » est plus chlorée que la chlorohydrine de départ, c'est-à-dire qu'elle a plus d'atomes de chlore et moins de groupements hydroxyles que la chlorohydrine de départ. Des chlorhydrines préférées sont le chloroéthanol, le chloropropanol, le chloropropanediol, le dichloropropanol et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux. Le dichloropropanol est particulièrement préféré. Des chlorhydrines plus particulièrement préférées sont le 2-chloroéthanol, le 1-chloropropane-2-ol, le 2-chloropropane-1-ol, le 1-chloropropane-2,3-diol, le 2-chloropropane-1,3-diol, le 1,3-dichloropropane-2-ol, le 2,3-dichloropropane-1-ol et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou le mélange d'entre eux, dans le procédé selon l'invention peut être obtenu au départ de matières premières fossiles ou au départ de matières premières renouvelables, de préférence au départ de matières premières renouvelables.

Par matières premières fossiles, on entend désigner des matières issues du traitement des ressources naturelles pétrochimiques, par exemple le pétrole, le gaz naturel, et le charbon. Parmi ces matières, les composés organiques comportant 2 et 3 atomes de carbone sont préférés. Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le glycérol, le chlorure d'allyle, l'alcool allylique et le glycérol « synthétique » sont particulièrement préférés. Par glycérol « synthétique », on entend désigner un glycérol généralement obtenu à partir de ressources pétrochimiques. Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est l'éthylène glycol, l'éthylène et l'éthylène glycol « synthétique » sont particulièrement préférés. Par éthylène glycol « synthétique », on entend désigner un éthylène glycol généralement obtenu à partir de ressources pétrochimiques. Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le propylène glycol, le propylène et le propylène glycol « synthétique » sont particulièrement préférés. Par propylène glycol « synthétique », on entend désigner un propylène glycol généralement obtenu à partir de ressources pétrochimiques.

Par matières premières renouvelables, on entend désigner des matières issues du traitement des ressources naturelles renouvelables. Parmi ces matières, l'éthylène glycol « naturel », le propylène glycol « naturel » et le glycérol « naturel » sont préférés. De l'éthylène glycol, du propylène glycol et du glycérol « naturels » sont par exemple obtenus par conversion de sucres via des

procédés thermochimiques, ces sucres pouvant être obtenus au départ de biomasse, comme décrit dans "Industrial Bioproducts : Today and Tomorrow, Energetics, Incorporated for the U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Office of the Biomass Program, July 2003, pages 49, 52 to 56". Un de ces procédés est par exemple l'hydrogénolyse catalytique du sorbitol obtenu par conversion thermochimique du glucose. Un autre procédé est par exemple l'hydrogénolyse catalytique du xylitol obtenu par hydrogénation du xylose. Le xylose peut par exemple être obtenu par hydrolyse de l'hemicellulose contenue dans les fibres de maïs. Par « glycérol naturel » ou « glycérol obtenu à partir de matières premières renouvelables » on entend désigner en particulier du glycérol obtenu au cours de la fabrication de biodiesel ou encore du glycérol obtenu au cours de transformations de graisses ou huiles d'origine végétale ou animale en général telles que des réactions de saponification, de trans-estérification ou d'hydrolyse.

Parmi les huiles utilisables pour fabriquer le glycérol naturel, on peut citer toutes les huiles courantes, comme les huiles de palme, de palmiste, de coprah, de babassu, de colza ancien ou nouveau, de tournesol, de maïs, de ricin et de coton, les huiles d'arachide, de soja, de lin et de crambe et toutes les huiles issues par exemple des plantes de tournesol ou de colza obtenues par modification génétique ou hybridation.

On peut même utiliser des huiles de friture usagées, des huiles animales variées, comme les huiles de poisson, le suif, le saindoux et même des graisses d'équarrissage.

Parmi les huiles utilisées, on peut encore indiquer des huiles partiellement modifiées par exemple par polymérisation ou oligomérisation-comme par exemple les "standolies" d'huiles de lin, de tournesol et les huiles végétales soufflées.

Un glycérol particulièrement adapté peut être obtenu lors de la transformation de graisses animales. Un autre glycérol particulièrement adapté peut être obtenu lors de la fabrication de biodiesel. Un troisième glycérol tout particulièrement bien adapté peut être obtenu lors de la transformation de graisses ou d'huiles, animales ou végétales, par trans-estérification en présence d'un catalyseur hétérogène, tel que décrit dans les documents FR 2752242, FR 2869612 et FR 2869613. Plus spécifiquement, le catalyseur hétérogène est choisi parmi les oxydes mixtes d'aluminium et de zinc, les oxydes mixtes de zinc et de titane, les oxydes mixtes de zinc, de titane et d'aluminium, et les oxydes



mixtes de bismuth et d'aluminium, et le catalyseur hétérogène est mis en œuvre sous la forme d'un lit fixe. Ce dernier procédé peut être un procédé de fabrication de biodiesel.

5 Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut être tel que décrit dans la demande de brevet intitulée « Procédé de préparation de chlorhydrine par conversion d'hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

10 Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans lequel on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, dont la teneur totale en métaux exprimés sous forme d'éléments est supérieure ou égale à 0,1 µg/kg et inférieure ou égale à 1 000 mg/kg, avec un agent de chloration..

15 Dans le procédé selon l'invention, on préfère utiliser du glycérol obtenu au départ de matières premières renouvelables.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou le mélange d'entre eux, peut être un produit brut ou un produit épuré, tels que spécifiquement divulgués dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 2, ligne 8, à la page 4, ligne 2.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou le mélange d'entre eux peut présenter une teneur en métaux alcalin et/ou alcalino-terreux peut être inférieure ou égale à 5 g/kg tel que décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine par chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence. Les métaux alcalins peuvent être sélectionnés parmi le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium et le césium et les métaux alcalino-terreux peuvent être sélectionnés parmi le magnésium, le calcium, le strontium et le barium.

30 Dans le procédé selon l'invention, la teneur en métaux alcalins et/ou 35 alcalino-terreux de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est

inférieure ou égale à 5 g/kg, souvent inférieure ou égale à 1 g/kg, plus particulièrement inférieure ou égale à 0,5 g/kg et dans certains cas inférieure ou égale à 0,01 g/kg. La teneur métaux alcalins et/ou alcalino-terreux du glycérol est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

- 5 Dans le procédé selon l'invention, les métaux alcalins sont généralement le lithium, le sodium, le potassium et le césium, souvent le sodium et le potassium, et fréquemment le sodium.

- Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrique selon l'invention, la teneur en lithium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester  
10 d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

- Dans le procédé selon l'invention, la teneur en sodium de l'hydrocarbure  
15 aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

- 20 Dans le procédé selon l'invention, la teneur en potassium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale  
25 à 0,1 µg/kg.

- Dans le procédé selon l'invention, la teneur en rubidium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à  
30 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

- Dans le procédé selon l'invention, la teneur en césium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à  
35 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure

ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

5 Dans le procédé selon l'invention, les éléments alcalino-terreux sont généralement le magnésium, le calcium, le strontium et le barium, souvent le magnésium et le calcium et fréquemment le calcium.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en magnésium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement 10 inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en calcium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 15 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en strontium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly 20 hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en barium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly 25 hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

30 Dans le procédé selon l'invention, les métaux alcalins et/ou alcalino-terreux sont généralement présents sous la forme de sels, fréquemment sous la forme de chlorures, de sulfates et de leurs mélanges. Le chlorure de sodium est le plus souvent rencontré.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, 35 l'agent de chloration peut être tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 4, ligne 25, à la page 6, ligne 2.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, l'agent de chloration peut être du chlorure d'hydrogène peut être tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 4, ligne 30, à la page 6, ligne 2.

- 5        Mention particulière est faite d'un agent de chloration qui peut être de l'acide chlorhydrique aqueux ou du chlorure d'hydrogène de préférence anhydre. Le chlorure d'hydrogène peut provenir d'un procédé de pyrolyse de composés organiques chlorés comme par exemple d'une fabrication de chlorure de vinyle, d'un procédé de fabrication de 4,4-méthylènediphenyl diisocyanate (MDI) ou
- 10       dede toluène diisocyanate (TDI), de procédés de décapage des métaux ou d'une réaction entre un acide inorganique comme l'acide sulfurique ou phosphorique et un chlorure métallique tel que le chlorure de sodium, le chlorure de potassium ou le chlorure de calcium.

- Dans un mode de réalisation avantageux du procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, l'agent de chloration est du chlorure d'hydrogène gazeux ou une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ou une combinaison des deux.
- 15       Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, le chlorure d'hydrogène peut être une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ou du chlorure d'hydrogène de préférence anhydre, issu d'une installation de

- 20       fabrication de chlorure d'allyle et/ou de fabrication de chlorométhane et/ou de chlorinolyse et/ou d'oxydation à haute température de composés chlorés tels que décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine par réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et un agent de
- 25       chloration » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

- Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine à partir d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, d'un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou d'un mélange d'entre eux, et
- 30       d'un agent de chloration, ce dernier contenant au moins un des composés suivants : azote, oxygène, hydrogène, chlore, un composé organique hydrocarboné, un composé organique halogéné, un composé organique oxygéné et un métal.

- Mention particulière est faite d'un composé organique hydrocarboné qui
- 35       est choisi parmi les hydrocarbures aromatiques, aliphatiques saturés ou insaturés et leurs mélanges.

Mention particulière est faite d'un hydrocarbure aliphatique insaturé qui est choisi parmi l'acétylène, l'éthylène, le propylène, le butène, le propadiène, le méthylacétylène, et leurs mélanges, d'un hydrocarbure aliphatique saturé qui est choisi parmi le méthane, l'éthane, le propane, le butane, et leurs mélanges, et d'un hydrocarbure aromatique qui est le benzène.

5

Mention particulière est faite d'un composé organique halogéné qui est un composé organique chloré choisi parmi les chlorométhanés, les chloroéthanés, les chloropropanes, les chlorobutanes, le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, les monochloropropènes, le perchloroéthylène, le trichloroéthylène, les chlorobutadiènes, les chlorobenzènes et leurs mélanges.

10

Mention particulière est faite d'un composé organique halogéné qui est un composé organique fluoré choisi parmi les fluorométhanés, les fluoroéthanés, le fluorure de vinyle, le fluorure de vinylidène, et leurs mélanges.

Mention particulière est faite d'un composé organique oxygéné qui est choisi parmi les alcools, les chloroalcools, les chloroéthers et leurs mélanges

15

Mention particulière est faite d'un métal choisi parmi les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, le fer, le nickel, le cuivre, le plomb, l'arsenic, le cobalt, le titane, le cadmium, l'antimoine, le mercure, le zinc, le sélénium, l'aluminium, le bismuth, et leurs mélanges.

20

Mention est plus particulièrement faite d'un procédé dans lequel l'agent de chloration est issu au moins partiellement d'un procédé de fabrication de chlorure d'allyle et/ou d'un procédé de fabrication de chlorométhanés et/ou d'un procédé de chlorinolyse et/ou d'un procédé d'oxydation de composés chlorés à une température supérieure ou égale à 800°C.

25

Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux du procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, le chlorure d'hydrogène est une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène et ne comprend pas de chlorure d'hydrogène gazeux.

30

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration, peut être effectuée dans un réacteur tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, à la page 6, lignes 3 à 23.

Mention est particulièrement faite d'une installation réalisée en, ou

35

recouverte de, matériaux résistants dans les conditions de la réaction aux agents

de chloration, en particulier au chlorure d'hydrogène. Mention est plus particulièrement faite d'une installation réalisée en acier émaillé ou en tantale.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration, peut être effectuée dans des équipements, réalisés en ou recouverts de, matériaux résistants aux agents de chloration, tels que décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans des équipements résistants à la corrosion » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine comprenant une étape dans laquelle on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec un agent de chloration contenant du chlorure d'hydrogène et au moins une autre étape effectuée dans un équipement, réalisé en ou recouvert de, matériaux résistants à l'agent de chloration, dans les conditions de réalisation de cette étape. Mention est plus particulièrement faite de matériaux métalliques tels que l'acier émaillé, l'or et le tantale et de matériaux non-métalliques tels que le polyéthylène haute densité, le polypropylène, le poly(fluorure-de-vinylidène), le polytétrafluoroéthylène, les perfluoro alcoxyalcanes et le poly(perfluoropropylvinyléther), les polysulfones et les polysulfures, le graphite et le graphite imprégné.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration, peut être effectuée dans un milieu réactionnel, tel que décrit dans la demande intitulée « Procédé continu de fabrication de chlorhydrines » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé continu de production de chlorhydrine dans lequel on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration et un acide organique dans un milieu réactionnel liquide dont la composition à l'état stationnaire comprend de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et des esters de l'hydrocarbure

aliphatique poly hydroxylé dont la somme des teneurs exprimée en mole d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est supérieure à 1,1 mol % et inférieure ou égale à 30 mol %, le pourcentage étant rapporté à la partie organique du milieu réactionnel liquide.

- 5 La partie organique du milieu réactionnel liquide consiste en l'ensemble des composés organiques du milieu réactionnel liquide c'est-à-dire les composés dont la molécule contient au moins 1 atome de carbone.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration, peut être effectuée en présence d'un catalyseur tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 6, ligne 28, à la page 8, ligne 5.

- Mention est particulièrement faite d'un catalyseur basé sur un acide carboxylique ou sur un dérivé d'acide carboxylique ayant un point d'ébullition atmosphérique supérieur ou égal à 200°C, en particulier l'acide adipique et les dérivés de l'acide adipique.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration peut être effectuée à une concentration en catalyseur, une température, à une pression et pour des temps de séjour tels que décrits dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 8, ligne 6 à la page 10, ligne 10.

- Mention est particulièrement faite d'une température d'au moins 20°C et d'au plus 160°C, d'une pression d'au moins 0,3 bar et d'au plus, 100 bar, et d'un temps de séjour d'au moins 1 h et d'au plus 50 h.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration peut être effectuée en présence d'un solvant tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, à la page 11, lignes 12 à 36.

- Mention est particulièrement faite d'un solvant organique tel qu'un solvant organique chloré, un alcool, une cétone, un ester ou un éther, un solvant non aqueux miscible avec l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé tel que le chloroéthanol, le chloropropanol, le chloropropanediol, le dichloropropanol, le dioxanne, le phénol, le crésol, et les mélanges de chloropropanediol et de dichloropropanol, ou des produits lourds de la réaction tels que les oligomères de

l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé au moins partiellement chlorés et/ou estérifiés.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration peut être effectuée en présence d'une phase liquide comprenant des composés lourds autres que l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, comme décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans une phase liquide » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine, dans lequel on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec un agent de chloration, en présence d'une phase liquide comprenant des composés lourds autres que l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et dont la température d'ébullition sous une pression de 1 bar absolu est d'au moins 15°C supérieure à la température d'ébullition de la chlorhydrine sous une pression de 1 bar absolu.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, et l'agent de chloration est préférentiellement effectuée dans un milieu réactionnel liquide. Le milieu réactionnel liquide peut être mono- ou multiphasique.

Le milieu réactionnel liquide est constitué par l'ensemble des composés solides dissous ou dispersés, liquides dissous ou dispersés et gazeux dissous ou dispersés, à la température de la réaction.

Le milieu réactionnel comprend les réactifs, le catalyseur, le solvant, les impuretés présentes dans les réactifs, dans le solvant et dans le catalyseur, les intermédiaires de réaction, les produits et les sous-produits de la réaction.

Par réactifs, on entend désigner l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, et l'agent de chloration.

Parmi les impuretés présentes dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, on peut citer les acides carboxyliques, les sels d'acides carboxyliques, les esters d'acide gras avec l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, les esters d'acides gras avec les alcools utilisés lors de la trans-estérification, les sels inorganiques tels que les chlorures et les sulfates alcalins ou alcalino-terreux.



Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le glycérol, on peut citer parmi les impuretés du glycérol les acides carboxyliques, les sels d'acides carboxyliques, les esters d'acide gras tels que les mono-, les di- et les triglycérides, les esters d'acides gras avec les alcools utilisés lors de la trans-  
5 estérification, les sels inorganiques tels que les chlorures et les sulfates alcalins ou alcalino-terreux.

Parmi les intermédiaires réactionnels on peut citer les monochlorhydrines de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et leurs esters et/ou polyesters, les esters et/ou polyesters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et les esters  
10 des polychlorhydrines.

Lorsque la chlorhydrine est le dichloropropanol, on peut citer parmi les intermédiaires réactionnels, la monochlorhydrine de glycérol et ses esters et/ou polyesters, les esters et/ou polyesters de glycérol et les esters de dichloropropanol.

15 L'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut donc être selon le cas, un réactif, une impureté de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un intermédiaire réactionnel.

Par produits de la réaction, on entend désigner la chlorhydrine et l'eau. L'eau peut être l'eau formée dans la réaction de chloration et/ou de l'eau  
20 introduite dans le procédé, par exemple via l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et/ou l'agent de chloration, tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, à la page 2, lignes 22 à 28, à la page 3, lignes 20 à 25, à la page 5, lignes 7 à 31 et à la page 12, lignes 14 à 19.

Parmi les sous-produits, on peut citer par exemple, les oligomères  
25 l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé partiellement chlorés et/ou estérifiés.

Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le glycérol, parmi les sous-produits, on peut citer par exemple, les oligomères du glycérol partiellement chlorés et/ou estérifiés.

Les intermédiaires réactionnels et les sous-produits peuvent être formés  
30 dans les différentes étapes du procédé comme par exemple, au cours de l'étape de fabrication de la chlorhydrine et au cours des étapes de séparation de la chlorhydrine.

Le milieu réactionnel liquide peut ainsi contenir l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'agent de chloration dissous ou dispersé sous forme de bulles, le  
35 catalyseur, le solvant, les impuretés présentes dans les réactifs, le solvant et le catalyseur, comme des sels dissous ou solides par exemple, le solvant, le

catalyseur, les intermédiaires réactionnels, les produits et les sous-produits de la réaction.

Les étapes (a), (b) et (c) du procédé selon l'invention peuvent être effectuées en mode batch ou en mode continu. On préfère effectuer toutes les  
5 étapes en mode continu.

Dans le procédé selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel peut être effectuée selon les modes tels que décrits dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 12, ligne 1, à la page 16, ligne 35 et à la page 18, lignes 6 à 13. Ces autres composés  
10 sont ceux mentionnés ci-dessus et comprennent les réactifs non consommés, les impuretés présentes dans les réactifs, le catalyseur, le solvant, les intermédiaires réactionnels, l'eau et les sous produits de la réaction.

Mention particulière est faite d'une séparation par distillation azéotropique d'un mélange eau/chlorhydrine/agent de chloration dans des conditions minimisant les pertes en agent de chloration suivie d'une séparation de la  
15 chlorhydrine par décantation.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel, peut être effectuée selon des modes tels que décrits dans la demande de  
20 brevet EP 05104321.4 déposée au nom de SOLVAY SA le 20/05/2005 dont le contenu est ici incorporé par référence. Mention particulière est faite d'un mode de séparation comprenant au moins une opération de séparation destinée à enlever le sel de la phase liquide.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une  
25 chlorhydrine par réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, et un agent de chloration dans lequel l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, utilisé contient au moins un sel métallique solide ou dissous, le procédé  
30 comprenant une opération de séparation destinée à enlever une partie du sel métallique. Mention est plus particulièrement faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine par réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, et un agent de chloration dans lequel l'hydrocarbure  
35 aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, utilisé contient au moins un chlorure-et/ou

un sulfate de sodium et/ou potassium et dans lequel l'opération de séparation destinée à enlever une partie du sel métallique est une opération de filtration. Mention est aussi particulièrement faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans lequel (a) on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec un agent de chloration dans un milieu réactionnel, (b) on prélève en continu ou périodiquement une fraction du milieu réactionnel contenant au moins de l'eau et la chlorhydrine, (c) au moins une partie de la fraction obtenue à l'étape (b) est introduite dans une étape de distillation et (d) le taux de reflux de l'étape de distillation est contrôlé en fournissant de l'eau à ladite étape de distillation. Mention est tout particulièrement faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans lequel (a) on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec du chlorure d'hydrogène dans un milieu réactionnel, (b) on prélève en continu ou périodiquement une fraction du milieu réactionnel contenant au moins de l'eau et la chlorhydrine, (c) au moins une partie de la fraction obtenue à l'étape (b) est introduite dans une étape de distillation, dans lequel le rapport entre la concentration en chlorure d'hydrogène et la concentration en eau dans la fraction introduite dans l'étape de distillation est plus petit que le rapport de concentrations chlorure d'hydrogène/eau dans la composition binaire azéotropique chlorure d'hydrogène/eau à la température et à la pression de distillation.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel de chloration de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé peut être effectuée selon les modes tels que décrits dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine au départ d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, et dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication de chlorhydrine par réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, et un agent de chloration dans un réacteur qui est alimenté en un ou plusieurs flux liquides contenant moins de 50 % en poids de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé,

de l'ester d'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou du mélange d'entre eux, par rapport au poids de la totalité des flux liquides introduits dans le réacteur.

Mention plus particulière est faite d'un procédé comprenant les étapes suivantes : (a) on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration de façon à obtenir au moins un milieu contenant du de la chlorhydrine, de l'eau et de l'agent de chloration, (b) on prélève au moins une fraction du milieu formé à l'étape (a) et (c) on soumet la fraction prélevée à l'étape (b) à une opération de distillation et/ou de stripping dans laquelle on ajoute de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé de façon à séparer de la fraction prélevée à l'étape (b) un mélange contenant de l'eau et de la chlorhydrine présentant une teneur réduite en agent de chloration comparée à celle de la fraction prélevée à l'étape (b).

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel de chloration de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé peut être effectuée selon les modes tels que décrits dans la demande intitulée « Procédé de conversion d'hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés en chlorhydrines » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande et dont les contenus sont ici incorporés par référence. Mention particulière est faite d'un procédé de préparation d'une chlorhydrine comprenant les étapes suivantes : (a) on fait réagir un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration de façon à obtenir un mélange contenant de la chlorhydrine, des esters de chlorhydrine et de l'eau, (b) on soumet au moins une fraction du mélange obtenu à l'étape (a) à un traitement de distillation et/ou de stripping de façon à obtenir une partie concentrée en eau, en chlorhydrine et en esters de chlorhydrine et, (c) on soumet au moins une fraction de la partie obtenue à l'étape (b) à une opération de séparation en présence d'au moins un additif de façon à obtenir une portion concentrée en chlorhydrine et en esters de chlorhydrine et qui contient moins de 40 % en poids d'eau.

L'opération de séparation est plus particulièrement une décantation.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la séparation et le traitement des autres composés du milieu réactionnel peuvent être effectués selon des modes tels que décrits dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine par chloration d'un hydrocarbure

aliphatique poly hydroxylé » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande. Un traitement préféré consiste à soumettre une fraction des sous-produits de la réaction à une oxydation à haute température.

- Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une
- 5 chlorhydrine comprenant les étapes suivantes (a) on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, dont la teneur en métaux alcalins et/ou alcalino-terreux est inférieure ou égale à 5 g/kg, un agent oxydant et un
- 10 acide organique de façon à obtenir un mélange contenant au moins de la chlorhydrine et des sous-produits, (b) on soumet au moins une partie du mélange obtenu à l'étape (a) au moins une des étapes ultérieures à l'étape (a) consiste en une oxydation à une température supérieure ou égale à 800°C. Mention plus
- particulière est faite d'un procédé dans lequel dans l'étape ultérieure, on prélève une partie du mélange obtenu à l'étape (a) et on soumet cette partie à une
- 15 oxydation à une température supérieure ou égale à 800°C, pendant le prélèvement. Mention particulière est aussi faite d'un procédé dans lequel le traitement de l'étape (b) est une opération de séparation choisie parmi les opérations de décantation, de filtration, de centrifugation, d'extraction, de lavage, d'évaporation, de stripping, de distillation, d'adsorption ou les combinaisons
- 20 d'au moins deux d'entre-elles.

- Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le chloropropanol, celui-ci est généralement mis en œuvre sous la forme d'un mélange de composés comprenant les isomères de 1-chloropropane-2-ol et de
- 25 2-chloropropane-1-ol. Ce mélange contient généralement plus de 1 % en poids des deux isomères, de préférence plus de 5 % en poids et de manière particulière plus de 50 %. Le mélange contient usuellement moins de 99,9 % en poids des deux isomères, de préférence moins de 95 % en poids et tout particulièrement moins de 90 % en poids. Les autres constituants du mélange peuvent être des composés provenant des procédés de fabrication du chloropropanol, tels que des
- 30 réactifs résiduels, des sous-produits de réaction, des solvants et notamment de l'eau.

- Le rapport massique entre les isomères 1-chloropropane-2-ol et 2-chloropropane-1-ol est usuellement supérieur ou égal à 0,01, de préférence supérieur ou égal 0,4. Ce rapport est usuellement inférieur ou égal à 99 et de
- 35 préférence inférieur ou égal à 25.

Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le chloroéthanol, celui-ci est généralement mis en œuvre sous la forme d'un mélange de composés comprenant l'isomère 2-chloroéthanol. Ce mélange contient généralement plus de 1 % en poids de l' isomère, de préférence plus de 5 % en poids et de manière particulière plus de 50 %. Le mélange contient usuellement moins de 99,9 % en poids de l' isomère, de préférence moins de 95 % en poids et tout particulièrement moins de 90 % en poids. Les autres constituants du mélange peuvent être des composés provenant des procédés de fabrication du chloroéthanol, tels que des réactifs résiduels, des sous-produits de réaction, des solvants et notamment de l'eau.

Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le chloropropanediol, celui-ci est généralement mis en œuvre sous la forme d'un mélange de composés comprenant les isomères de 1-chloropropane-2,3-diol et de 2-chloropropane-1,3-diol. Ce mélange contient généralement plus de 1 % en poids des deux isomères, de préférence plus de 5 % en poids et de manière particulière plus de 50 %. Le mélange contient usuellement moins de 99,9 % en poids des deux isomères, de préférence moins de 95 % en poids et tout particulièrement moins de 90 % en poids. Les autres constituants du mélange peuvent être des composés provenant des procédés de fabrication du chloropropanediol, tels que des réactifs résiduels, des sous-produits de réaction, des solvants et notamment de l'eau.

Le rapport massique entre les isomères 1-chloropropane-2,3-diol et 2-chloropropane-1,3-diol est usuellement supérieur ou égal à 0,01, de préférence supérieur ou égal 0,4. Ce rapport est usuellement inférieur ou égal à 99 et de préférence inférieur ou égal à 25.

Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le dichloropropanol, celui-ci est généralement mis en œuvre sous la forme d'un mélange de composés comprenant les isomères de 1,3-dichloropropane-2-ol et de 2,3-dichloropropane-1-ol. Ce mélange contient généralement plus de 1 % en poids des deux isomères, de préférence plus de 5 % en poids et de manière particulière plus de 50 %. Le mélange contient usuellement moins de 99,9 % en poids des deux isomères, de préférence moins de 95 % en poids et tout particulièrement moins de 90 % en poids. Les autres constituants du mélange peuvent être des composés provenant des procédés de fabrication du dichloropropanol, tels que des réactifs résiduels, des sous-produits de réaction, des solvants et notamment de l'eau.

Le rapport massique entre les isomères 1,3-dichloropropane-2-ol et 2,3-dichloropropane-1-ol est usuellement supérieur ou égal à 0,01, souvent, supérieur ou égal 0,4, fréquemment supérieur ou égal à 1,5, de préférence supérieur ou égal à 3,0, de manière plus préférée supérieur ou égal à 7,0 et de manière tout particulièrement préférée supérieur ou égal à 20,0. Ce rapport est usuellement inférieur ou égal à 99 et de préférence inférieur ou égal à 25.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, l'acide organique peut être un produit provenant du procédé de fabrication de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un produit ne provenant pas de ce procédé. Dans ce dernier cas, il peut s'agir d'un acide organique utilisé pour catalyser la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et l'agent de chloration. L'acide organique peut aussi être un mélange d'acide organique provenant du procédé de fabrication de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et d'un acide organique ne provenant pas du procédé de fabrication l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé.

Dans le procédé selon l'invention, les esters de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé peuvent provenir de la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé et l'acide organique, avant, pendant ou dans les étapes qui suivent la réaction avec l'agent de chloration.

Dans le procédé selon l'invention, les esters de la chlorhydrine peuvent provenir de la réaction entre la chlorhydrine et l'acide organique au cours de l'étape de fabrication de la chlorhydrine. L'acide organique est tel que défini ci-dessus.

La teneur en chlorhydrine du mélange contenant de la chlorhydrine et des esters de la chlorhydrine est généralement supérieure ou égale à 2 % en poids, souvent supérieure ou égale à 4 % en poids et plus spécifiquement supérieure ou égale à 8 % en poids. Cette teneur est généralement inférieure ou égale à 50 % en poids, souvent inférieure ou égale à 45 % en poids et plus spécifiquement inférieure ou égale à 40 % en poids.

La teneur en esters de la chlorhydrine du mélange contenant de la chlorhydrine et des esters de la chlorhydrine, exprimée en % en poids de la chlorhydrine est généralement supérieure ou égale à 1 % en poids, souvent supérieure ou égale à 2 % en poids et plus spécifiquement supérieure ou égale à 3 % en poids. Cette teneur est généralement inférieure ou égale à 30 % en poids, souvent inférieure ou égale à 25 % en poids et plus spécifiquement inférieure ou égale à 20 % en poids.

Le mélange contenant de la chlorhydrine et des esters de la chlorhydrine peut également contenir des composés différents de la chlorhydrine et des esters de la chlorhydrine tels que définis plus haut et entre autres, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, des sous produits, l'agent de chloration, l'acide organique utilisé à l'étape (a) du procédé selon l'invention et le solvant éventuellement utilisé.

La teneur en ces autres composés du mélange contenant de la chlorhydrine et des esters de la chlorhydrine est généralement inférieure ou égale à 95 % en poids, souvent inférieure ou égale à 90 % en poids et plus spécifiquement inférieure ou égale à 80 % en poids. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 20 % en poids, souvent supérieure ou égale à 30 % en poids et plus spécifiquement supérieure ou égale à 40 % en poids.

L'étape (c) du procédé selon l'invention est de préférence effectuée sans alimentation d'agent de chloration autre que des résidus d'agent de chloration n'ayant éventuellement pas réagi à l'étape (a).

L'étape (c) du procédé selon l'invention est réalisée à une température supérieure ou égale à 20°C, de préférence supérieure ou égale à 40°C, de manière plus préférée supérieure ou égale à 60°C et de manière tout particulièrement préférée supérieure ou égale à 100°C. Cette température est généralement inférieure ou égale à 180°C, de préférence inférieure ou égale à 175°C et de manière tout particulièrement préférée inférieure ou égale à 160°C.

L'étape (c) du procédé selon l'invention est généralement réalisée à une pression absolue supérieure ou égale à 0,01 bar, de préférence supérieure ou égale à 0,05 bar et de manière tout particulièrement préférée supérieure ou égale à 0,1 bar. Cette pression est généralement inférieure ou égale à 50 bar, de préférence inférieure ou égale à 10 bar et de manière tout particulièrement préférée inférieure ou égale à 5 bar.

La durée de l'étape (c) du procédé selon l'invention est généralement supérieure ou égale à 2 min, de préférence supérieure ou égale à 5 min et de manière tout particulièrement préférée supérieure ou égale à 10 min. Cette durée est généralement inférieure ou égale à 20 h, de préférence inférieure ou égale à 5 h et de manière tout particulièrement préférée inférieure ou égale à 2 h.

Le rapport molaire entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et les esters de la chlorhydrine lors de l'étape (c) du procédé selon l'invention est généralement supérieur ou égal à 0,01 mol/mol, de préférence supérieur ou égal à 0,02 mol/mol et de manière tout particulièrement préférée supérieur ou égal à



0,05 mol/mol. Ce rapport molaire est généralement inférieur ou égal à 20 mol/mol, de préférence inférieur ou égal à 10 mol/mol et de manière tout particulièrement préférée inférieur ou égal à 5 mol/mol.

- 5        Sans vouloir être lié par une quelconque explication théorique, on pense que l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé réagit au moins partiellement avec les esters de la chlorhydrine contenus dans mélange obtenu à l'étape (a) de façon à former de la chlorhydrine et des esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé. Par « partiellement », on entend que la part d'esters de la chlorhydrine qui réagit avec l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé au cours  
10 de l'étape (c) est d'au moins 1 % en mol des esters de la chlorhydrine présents avant l'ajout de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé 1, de préférence au moins 2 % mol et de manière tout particulièrement préférée d'au moins 5 % mol.

- Sans vouloir être lié par une quelconque explication théorique, on pense que lorsque l'acide organique utilisé à l'étape (a) est un catalyseur pour la  
15 réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et l'agent de chloration, cet acide se retrouve initialement au moins partiellement dans les esters de la chlorhydrine formés lors de l'étape (a) et finalement au moins partiellement dans les esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé formés au cours de l'étape (c). On pense également que cet acide est plus facilement séparable de la  
20 chlorhydrine lorsqu'il est sous la forme d'esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé que sous la forme d'esters de la chlorhydrine. Son recyclage à l'étape (a) du procédé selon l'invention s'en trouve facilité.

- Les esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peuvent être présents à l'étape (a) du procédé selon l'invention.

- 25        Sans vouloir être lié par une quelconque explication théorique, on pense que la solubilité de l'agent de chloration dans la fraction du mélange prélevé à l'étape (a) est plus élevée après l'ajout de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et que la séparation de l'agent de chloration et de la chlorhydrine s'en trouve facilitée.

- 30        Les traitements dans les étapes ultérieures à l'étape (a) peuvent être destinés à séparer la chlorhydrine des autres composés du milieu réactionnel et l'ajout de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut être fait avant ou pendant ces traitements. Ces traitements peuvent par exemple être des opérations d'évaporation, de stripping ou de distillation.

- 35        Dans un premier mode de réalisation du procédé de fabrication d'un chlorhydrine selon l'invention, on prélève une fraction du mélange obtenu à

l'étape (a) et on y ajoute, pendant le prélèvement, de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de façon à obtenir une fraction traitée.

Dans une première variante de ce premier mode de réalisation, la fraction ainsi traitée peut être soumise à au moins une opération de séparation  
5 subséquente, telle qu'une opération d'évaporation, de stripping ou de distillation.

Dans une deuxième variante de ce premier mode de réalisation, la fraction ainsi traitée peut être soumise à un traitement d'évaporation dans évaporateur, optionnellement en présence d'un flux gazeux, de façon à enlever les composés plus volatils que la chlorhydrine et que les esters de la chlorhydrine et à obtenir  
10 une partie concentrée en chlorhydrine et en esters de la chlorhydrine, et on ajoute de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé dans l'évaporateur.

Dans une troisième variante de ce premier mode de réalisation, la fraction ainsi traitée peut être soumise à un traitement de stripping et/ou de distillation dans une colonne de stripping et/ou de distillation de façon à obtenir une partie  
15 concentrée en chlorhydrine, et on ajoute de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé dans la colonne de stripping et/ou de distillation.

Dans une quatrième variante, la fraction ainsi traitée peut être soumise à un traitement d'évaporation dans évaporateur, optionnellement en présence d'un flux gazeux, de façon à enlever les composés plus volatils que la chlorhydrine et que les esters de la chlorhydrine et à obtenir une partie concentrée en chlorhydrine et en esters de la chlorhydrine, et on ajoute de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé dans l'évaporateur, et la partie concentrée en chlorhydrine et en esters de la chlorhydrine peut être ensuite soumise à un traitement de stripping et/ou de distillation dans une colonne de stripping et/ou  
20 de distillation de façon à obtenir une partie concentrée en chlorhydrine, et on ajoute de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé dans la colonne de stripping et/ou de distillation.

Dans un deuxième mode de réalisation du procédé de fabrication de la chlorhydrine, on prélève une fraction du mélange obtenu à l'étape (a), on soumet  
30 cette fraction à un traitement d'évaporation dans évaporateur, optionnellement en présence d'un flux gazeux, de façon à enlever les composés plus volatils que la chlorhydrine et que les esters de la chlorhydrine et à obtenir une partie concentrée en chlorhydrine et en esters de la chlorhydrine, et on ajoute de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé dans l'évaporateur.

Dans une première variante de ce deuxième mode de réalisation, la partie concentrée en chlorhydrine et en esters de la chlorhydrine, peut être soumise à au

moins une opération de séparation subséquente, telle qu'une opération de stripping et/ou de distillation.

5 Dans une deuxième variante de ce deuxième mode de réalisation, la partie concentrée en chlorhydrine et en esters de la chlorhydrine peut être soumise à un traitement de stripping et/ou de distillation dans une colonne de stripping et/ou de distillation de façon à obtenir une partie concentrée en chlorhydrine, et on ajoute de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé dans la colonne de stripping et/ou de distillation.

10 Dans un troisième mode de réalisation du procédé de fabrication de la chlorhydrine, on prélève une fraction du mélange obtenu à l'étape (a), on soumet cette fraction à un traitement de stripping et/ou de distillation dans une colonne de stripping et/ou de distillation de façon à obtenir une portion concentrée en chlorhydrine, et on ajoute l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé dans la colonne de distillation.

15 Par évaporation, on entend désigner la séparation d'une substance par chauffage, éventuellement sous pression réduite.

Par stripping, on entend désigner la séparation d'une substance par l'entraînement au moyen de la vapeur d'un corps ne dissolvant pas cette substance. Dans le procédé selon l'invention, ce corps peut être n'importe quel  
20 composé inerte par rapport à la chlorhydrine tel que par exemple la vapeur d'eau, l'air, l'azote et le dioxyde de carbone. Ces mêmes composés peuvent constituer le flux gazeux, optionnellement présent dans le traitement d'évaporation.

Par distillation, on entend désigner le passage direct de l'état liquide à l'état gazeux puis condensation des vapeurs obtenues. Par distillation  
25 fractionnée, on entend une suite de distillations menées sur les vapeurs successivement condensées. Le traitement de distillation fractionnée est préféré.

Les traitements de stripping et de distillation peuvent être combinés, par exemple dans une colonne de stripping surmontée d'un tronçon de distillation.

L'ajout de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut être réalisé à  
30 n'importe quel endroit de la colonne de stripping et/ou de distillation. On préfère ajouter l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé à un niveau supérieur au niveau d'alimentation de la fraction de mélange prélevée à l'étape (a). Sans vouloir être lié par une explication théorique, on pense que cette façon de procéder permet d'allonger le temps de contact entre l'hydrocarbure aliphatique  
35 poly hydroxylé et les esters de la chlorhydrine et donc la formation de la chlorhydrine et d'esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé.

Ces traitements peuvent être menés en mode batch ou en mode continu. Le mode continu est préféré.

- 5 A l'issue des traitements, on récupère au moins une première part enrichie en chlorhydrine et au moins une deuxième part appauvrie en chlorhydrine et en esters de la chlorhydrine et enrichie en esters de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé.

- La teneur en chlorhydrine de la première part est généralement supérieure ou égale à 10 % en poids, souvent supérieure ou égale à 15 % en poids et plus spécifiquement supérieure ou égale à 20 % en poids. Cette teneur est  
10 généralement inférieure ou égale à 99,9 % en poids, souvent inférieure ou égale à 99,5 % en poids et plus spécifiquement inférieure ou égale à 99 % en poids.

- La teneur en esters de la chlorhydrine de la deuxième part, exprimée en % en poids de la chlorhydrine, est généralement inférieure ou égale à 25 % en poids, souvent inférieure ou égale à 20 % en poids. Cette teneur est  
15 généralement supérieure ou égale à 0,5 % en poids, souvent supérieure ou égale à 1 % en poids et plus spécifiquement supérieure ou égale à 2 % en poids.

- La teneur en esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé de la deuxième part exprimée en % en poids de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est généralement supérieure ou égale à 0,2 % en poids, souvent  
20 supérieure ou égale à 0,5 % en poids et plus spécifiquement supérieure ou égale à 1 % en poids. Cette teneur est généralement inférieure ou égale à 15 % en poids, souvent inférieure ou égale à 10 % en poids et plus spécifiquement inférieure ou égale à 5 % en poids.

- La deuxième part peut éventuellement être recyclée à l'étape (a) du procédé selon l'invention. La chlorhydrine obtenue dans le procédé selon l'invention  
25 peut contenir une teneur élevée en cétones halogénées, en particulier en chloroacétone, comme décrit dans la demande de brevet FR 05.05120 du 20/05/2005 déposée au nom de la demanderesse, et dont le contenu est ici incorporé par référence. La teneur en cétone halogénée peut être réduite en  
30 soumettant la chlorhydrine obtenue dans le procédé selon l'invention à une distillation azeotropique en présence d'eau ou en soumettant la chlorhydrine à un traitement de déshydrochloration comme décrit dans cette demande, de la page 4, ligne 1, à la page 6, ligne 35.

- Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'un époxyde  
35 dans lequel des cétones halogénées sont formées comme sous-produits et qui comprend au moins un traitement d'élimination d'au moins une partie des

cétones halogénées formées. Mention est plus particulièrement faite d'un procédé de fabrication d'un époxyde par déshydrochloration d'une chlorhydrine dont au moins une fraction est fabriquée par chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, d'un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou d'un mélange d'entre eux, d'un traitement de déshydrochloration et d'un traitement par distillation azéotropique d'un mélange eau-cétone halogénée destinés à éliminer au moins une partie des cétones halogénées formées et d'un procédé de fabrication d'épichlorhydrine dans lequel la cétone halogénée formée est la chloroacétone.

- 10 La chlorhydrine obtenue dans le procédé selon l'invention peut être soumise à une réaction de déshydrochloration pour produire un époxyde comme décrit dans les demandes de brevet WO 2005/054167 et FR 05.05120 déposées au nom de SOLVAY SA

- 15 L'expression « époxyde » est utilisée ici pour décrire un composé comportant au moins un oxygène ponté sur une liaison carbone-carbone. Généralement les atomes de carbone de la liaison carbone-carbone sont adjacents et le composé peut contenir d'autres atomes que des atomes de carbone et d'oxygène, tels que des atomes d'hydrogène et des halogènes. Les époxydes préférés sont l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène et l'épichlorhydrine.

- 20 La déshydrochloration de la chlorhydrine peut être effectuée comme décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'un époxyde au départ d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et d'un agent de chloration » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, et dont le contenu est ici incorporé par référence.

- 25 Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'un époxyde dans lequel on soumet un milieu réactionnel résultant de la réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, et un agent de chloration, le milieu réactionnel contenant au moins 10 g de chlorhydrine par kg de milieu réactionnel, à une réaction chimique ultérieure sans traitement intermédiaire.

- 30 Mention est également faite de fabrication d'un époxyde comprenant les étapes suivantes : (a) on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration et un acide organique de façon à former de la chlorhydrine et des esters de chlorhydrine dans un milieu réactionnel contenant de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure
- 35

aliphatique poly hydroxylé, de l'eau, l'agent de chloration et l'acide organique, le milieu réactionnel contenant au moins 10 g de chlorhydrine par kg de milieu réactionnel, (b) on soumet au moins une fraction du milieu réactionnel obtenu à l'étape (a), fraction qui a la même composition que le milieu réactionnel obtenu à l'étape (a), à un ou plusieurs traitements dans des étapes ultérieures à l'étape (a) et, (c) on ajoute un composé basique à au moins une des étapes ultérieures à l'étape (a) pour qu'il réagisse au moins partiellement avec la chlorhydrine, les esters de chlorhydrine, l'agent de chloration et l'acide organique de façon à former de l'époxyde et des sels.

Le procédé de fabrication de la chlorhydrine selon l'invention peut être intégré dans un schéma global de fabrication d'un époxyde tel que décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'un époxyde au départ d'une chlorhydrine » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, et dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'un époxyde comprenant au moins une étape de purification de l'époxyde formé, l'époxyde étant au moins en partie fabriqué par un procédé de déshydrochloration d'une chlorhydrine, celle-ci étant au moins en partie fabriquée par un procédé de chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, d'un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou d'un mélange d'entre eux.

Lorsque la chlorhydrine est le dichloropropanol, le procédé selon l'invention peut être suivi d'une fabrication d'épichlorhydrine par déshydrochloration de dichloropropanol et l'épichlorhydrine peut entrer dans la fabrication de résines époxy.

Dans le procédé selon l'invention, lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le glycérol, celui-ci peut contenir des esters de glycérols tels que définis plus haut. L'invention concerne aussi un procédé de fabrication de dichloropropanol comprenant les étapes suivantes :

- (a) on fait réagir du glycérol et/ou des esters de glycérol avec du chlorure d'hydrogène ou de l'acide chlorhydrique et un acide organique de façon à obtenir un mélange contenant du dichloropropanol et des esters de dichloropropanol
- (b) on ajoute du glycérol à la fraction obtenue à l'étape (a) pour qu'il réagisse au moins partiellement les esters de dichloropropanol de façon à former au moins partiellement des esters de glycérols.

La Figure 1 montre un schéma particulier d'installation utilisable pour mettre en œuvre le procédé de séparation selon l'invention.

Un réacteur (4) est alimenté en mode continu ou en mode batch avec de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, via la ligne (1) et en catalyseur via la ligne (2), l'alimentation en agent de chloration est réalisée en mode continu ou en mode batch via la ligne (3), une colonne de distillation (6) est alimentée via la ligne (5) avec des vapeurs produites dans le réacteur (4), un flux est soutiré de la colonne (6) via la ligne (7) et est introduit dans un condenseur (8), le flux issu du condenseur est introduit via la ligne (9) dans un décanteur (10) dans lequel des phases aqueuses et organiques sont séparées. Une fraction de la phase aqueuse séparée est optionnellement recyclée via la ligne (11) au sommet de la colonne pour maintenir le reflux. De l'eau fraîche peut être ajoutée via la ligne (12) au sommet de la colonne pour maintenir le reflux. La production de la chlorhydrine est distribuée entre la phase organique soutirée via la ligne (14) et la phase aqueuse soutirée via la ligne (13). Le résidu de la colonne (6) peut être recyclé au réacteur (4) via la ligne (15). Une fraction des produits lourds est soutirée du réacteur (4) via la purge (16) et est introduite via la ligne (17) dans un évaporateur (18) dans lequel une opération partielle d'évaporation est menée par exemple par chauffage ou par balayage gazeux avec de l'azote ou de la vapeur d'eau, la phase gazeuse contenant la plus majeure partie de l'agent de chloration du flux (17) est recyclée via la ligne (19) à la colonne (6) ou via la ligne (20) au réacteur (4), une colonne de distillation ou de stripping (22) est alimentée avec la phase liquide en provenance de l'évaporateur (18) via la ligne (21), la ligne (21) et/ou la colonne de distillation (22) et/ou l'évaporateur (18) et/ou la ligne (17) sont alimentées en hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé via respectivement la ligne (32) et/ou la ligne (31) et/ou la ligne (33) et/ou la ligne (34), la majeure partie de la chlorhydrine est recueillie au sommet de la colonne (22) via la ligne (23) et le résidu qui contient les esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est introduit via la ligne (24) dans l'unité de filtration (25) dans laquelle des phases liquides et solides sont séparées, la phase liquide est recyclée via la ligne (26) au réacteur (4). Le solide peut être soutiré de l'unité de filtration (25) via la ligne (27) sous la forme d'un solide ou d'une solution. Des solvants peuvent être ajoutés à l'unité de filtration (25) via les lignes (28) et (29) pour le lavage et/ou la dissolution du solide et soutirés via la ligne (27). Optionnellement, un flux est

soutiré de la purge (16) et introduit via la ligne (30) dans la colonne de filtration (25). L'évaporateur (18) et la colonne de distillation (22) sont alors court-circuités. Dans une autre option où il n'est pas nécessaire d'éliminer un composé solide du procédé, le liquide soutiré au bas de la colonne (22) est  
5 directement renvoyé par la ligne (33) au réacteur (4). L'unité de filtration (25) et les lignes qui y sont reliées ne sont plus alors indispensables.

Dans le procédé selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé est de préférence le glycérol et la chlorhydrine est de préférence le dichloropropanol.

10 Les exemples ci-après entendent illustrer l'invention sans toutefois la limiter.

Exemple 1 (non conforme à l'invention)

Un mélange réactionnel contenant 61 g de dichloropropanol, 20,5 g de MCG, 0,7 g de GLC, 6,3 g d'acide adipique, 0,4 g de diglycérine chlorée, 23,3 g d'adipate de dichloropropanol, 42g d'adipate de MCG, 1,6 g d'adipate de GLC,  
15 4,9 g d'eau et 0,3 g d'HCl a été soumis à une évaporation en évaporateur rotatif à 165°C sous 0,04 bar. Après 45 minutes, on a retrouvé 61 g du dichloropropanol dans l'évaporat ainsi que 6 g de dichloropropanol et 12 g d'adipate de dichloropropanol dans le résidu. On a récupéré 2 g d'adipate de glycérol dans le  
20 résidu.

Exemple 2 (conforme à l'invention)

On additionne 19 g de glycérol à un mélange réactionnel contenant 61 g de dichloropropanol, 20,5 g de MCG, 0,7 g de GLC, 6,3 g d'acide adipique, 0,4 g de diglycérine chlorée, 23,3 g d'adipate de dichloropropanol, 42g d'adipate de  
25 MCG, 1,6 g d'adipate de GLC, 4,9 g d'eau et 0,3 g d'HCl avant de le soumettre à une évaporation en évaporateur rotatif à 165°C sous 0,04 bar. Après 45 minutes, on retrouve 69 g du dichloropropanol dans l'évaporat et il subsiste 4 g de dichloropropanol ainsi qu'une trace d'adipate de dichloropropanol dans le résidu. On trouve 22 g d'adipate de glycérol dans le résidu.



## REVENDEICATIONS

1 – Procédé de fabrication d'une chlorhydrine comprenant les étapes suivantes :

- 5 (a) on fait réagir un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration et un acide organique de façon à obtenir un mélange contenant de la chlorhydrine et des esters de la chlorhydrine
- (b) on soumet au moins une partie du mélange obtenu à l'étape (a) à un ou plusieurs traitements dans des étapes ultérieures à l'étape (a)
- 10 (c) on ajoute de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé à au moins une des étapes ultérieures à l'étape (a), pour qu'il réagisse, à une température supérieure ou égale à 20°C, avec les esters de la chlorhydrine de façon à former au moins partiellement des esters de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé.

- 15 2 – Procédé selon la revendication 1, selon lequel, dans l'étape ultérieure, on prélève une fraction du mélange obtenu à l'étape (a) et on y ajoute, pendant le prélèvement, l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé.

- 3 – Procédé selon la revendication 1 ou 2, selon lequel, dans l'étape ultérieure, on prélève une fraction du mélange obtenu à l'étape (a), on soumet
- 20 cette fraction à un traitement d'évaporation (I) dans un évaporateur, optionnellement en présence d'un flux gazeux, de façon à enlever les composés plus volatils que la chlorhydrine et que les esters de la chlorhydrine et à obtenir une partie concentrée en chlorhydrine et en esters de la chlorhydrine, et on ajoute
- 25 l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé dans la fraction du mélange prélevée, avant le traitement d'évaporation et/ou dans l'évaporateur à un niveau supérieur au niveau d'alimentation dudit évaporateur avec la fraction prélevée à l'étape (a).

- 4 – Procédé selon la revendication 1 ou 2, selon lequel, dans l'étape ultérieure, on prélève une fraction du mélange obtenu à l'étape (a), on soumet
- 30 cette fraction à un traitement de stripping et/ou de distillation (II) dans une colonne de stripping et/ou de distillation de façon à obtenir une portion concentrée en chlorhydrine, et on ajoute l'hydrocarbure aliphatique

polyhydroxylé dans la fraction du mélange prélevée, avant le traitement de stripping et/ou de distillation, et/ou dans la colonne de stripping et/ou de distillation à un niveau supérieur au niveau d'alimentation de ladite colonne avec la fraction prélevée à l'étape (a).

- 5            5 – Procédé selon la revendication 3, selon lequel, dans l'étape ultérieure, on prélève une tranche de la partie concentrée en chlorhydrine et en esters de la chlorhydrine obtenue lors du traitement (I), on soumet cette tranche à un traitement de stripping et/ou de distillation dans une colonne de stripping et/ou de distillation (III), et on ajoute l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé dans la
- 10            tranche prélevée, avant le traitement de stripping et/ou de distillation, et/ou dans la colonne de stripping et/ou de distillation à un niveau supérieur au niveau d'alimentation de ladite colonne avec la part prélevée lors du traitement (I).

- 6 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel la réaction de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé avec les esters de la chlorhydrine est réalisée à une température supérieure ou égale à 40°C et
- 15            inférieure ou égale à 180°C, à une pression absolue supérieure ou égale à 0,01 bar et inférieure ou égale à 50 bar, pendant un temps supérieur ou égal à 2 min et inférieur ou égal à 20 h et à un rapport molaire entre l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé et les esters de la chlorhydrine supérieur ou égal à
- 20            0,01 et inférieur ou égal à 20 mol/mol.

7 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou le mélange d'entre eux, est obtenu au départ de matières premières renouvelables.

- 25            8 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel l'agent de chloration est une combinaison entre du chlorure d'hydrogène gazeux et une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ou une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène.

- 9 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, selon lequel à
- 30            l'issue des traitements ultérieurs, on récupère au moins une première part enrichie en chlorhydrine et au moins une deuxième part appauvrie en chlorhydrine et en esters de chlorhydrine et enrichie en esters de l'hydrocarbure

aliphatique polyhydroxylé et dans lequel la deuxième part est recyclée à l'étape (a).

- 10 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, selon lequel l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé est choisi parmi l'éthylène glycol, le propylène glycol, le chloropropanediol, le glycérol et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

- 11 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, selon lequel la chlorhydrine est choisie parmi le chloroéthanol, le chloropropanol, le chloropropanediol, le dichloropropanol et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

12 – Procédé selon la revendications 10 ou 11 selon lequel l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé est le glycérol et la chlorhydrine est le dichloropropanol.

- 13 – Procédé selon la revendication 12 suivi d'une fabrication d'épichlorhydrine par déshydrochloration de dichloropropanol

14 – Procédé selon la revendication 13 dans le quel l'épichlorhydrine entre dans la fabrication de résines époxy.

15 – Procédé de fabrication de dichloropropanol comprenant les étapes suivantes :

- 20 (a) On fait réagir du glycérol et/ou des esters de glycérol avec du chlorure d'hydrogène ou de l'acide chlorhydrique et un acide organique de façon à obtenir un mélange contenant du dichloropropanol et des esters de dichloropropanol
- 25 (b) On ajoute du glycérol à au moins une fraction du mélange obtenu à l'étape (a) pour qu'il réagisse au moins partiellement les esters de dichloropropanol de façon à former au moins partiellement des esters de glycérols.

1/1

**Figure 1**